Herm. Predari
Diss. Rostock
1894.

Ueber das

Phenylparatolylarsenchlorür

und einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Hermann Predari,

diplomirtem Technischen Chemiker

aus Erfurt.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Herr Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Dem Andenken

seiner lieben Eltern

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0050

Einleitung.

Die chemische Literatur weist in der grossen Klasse der von Michaelis entdeckten aromatischen Arsenverbindungen bis jetzt noch nicht solche auf, welche verschiedene aromatische Radikale enthalten. Alle bisher dargestellten derartigen Körper waren aromatische Mono-, Di- oder Trialkylverbindungen des Arsens, die zum Teil noch andere anorganische Atome und der aliphatischen Reihe angehörige Radikale enthielten.

Die erste aromatische Arsenverbindung wurde von A. Michaelis[1] erhalten; es war dies das Monophenylarsenchlorür, $C_6H_5AsCl_2$, oder das Phenylchlorarsin, das er durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Arsentrichlorid erhalten hatte. Mit dieser Verbindung, bezw. deren Bildungsweise beschäftigten sich später eingehender Michaelis und La Coste[2], sowie Michaelis und Reese[3] und in neuester Zeit Michaelis und Loesner[4]. Dieses Phenylarsenchlorür[5] addirte leicht 2 Atome Chlor, tauschte Sauerstoff und ebenso Schwefel gegen Chlor ein, war

[1] Ber. VIII, 1316.
[2] Ber. X, 622. Ann. Chem. 201, 191.
[3] Ber. XV, 2876.
[4] Ber. XXVII, 263.
[5] Ber. X, 622. Ann. Chem. 201, 191.

überhaupt sehr reaktionsfähig. Durch Addition von Chlor zu dem Phenylarsenoxyd wurde das Oxychlorid, $C_6H_5.AsOCl_2$, aus diesem oder dem Phenylarsentetrachlorid $C_6H_5AsCl_4$, die wichtige Phenylarsinsäure, $C_6H_5.AsO(OH)_2$, erhalten. Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf das Phenylarsenchlorür entstanden die gemischten tertiären aromatischen Arsine, wie $C_6H_5.As(CH_3.)_2$ und $C_6H_5.As(C_2H_5.)_2$, die mit Jodalkylen dann leicht die krystallisirten Arsoniumjodide lieferten.

Durch weitere Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phenylarsenchlorür erhielt Michaelis[1] das Diphenylarsenchlorür, welches im Jahre 1878 von Michaelis und La Coste[2] näher untersucht wurde. Dieselben stellten auch das Diphenylarsentrichlorid, $(C_6H_5.)_2AsCl_3$, und die Diphenylarsinsäure, $(C_6H_5.)_2AsOOH$, dar, über welch' letztere Weber[3] in neuester Zeit ausführlicher berichtete. Ferner wurden von diesen Forschern die tertiären Arsine, $(C_6H_5.)_2AsCH_3$. u. s. w. dargestellt, mit denen sich später eingehender Michaelis und Link[4] beschäftigten.

Gleichfalls gelang Michaelis und La Coste[5] zuerst die Darstellung von Triphenylarsin, $(C_6H_5.)_3As$. Es entstand durch Erhitzen des Monophenylarsenoxydes auf 180—200°, indem dieses sich zu Arsentrioxyd und dem genannten Arsin umlagerte:

$$3\,C_6H_5.AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3.$$

Später fanden Michaelis und Reese[6] eine bei weitem vortheilhaftere Darstellungsweise, indem sie zeigten, dass sich Arsentrichlorid, Brombenzol und Natrium in ätherischer Lösung leicht zu Halogennatrium und Triphenylarsin umsetzten.

---

[1] Ber. VIII, 1566.
[2] Ber. XI, 1883. Ann. Chem. 201, 215.
[3] Inaug.-Diss. Rostock 1893.
[4] Ann. Chem. 207, 193.
[5] Ann. Chem. 201, 239.
[6] Ber. XV, 2876. Ann. Chem. 229, 296.

Die p-Monotolylchlorarsine wurden ebenfalls von Michaelis und La Coste[1] und die p-Ditolylchlorarsine von La Coste[2] erhalten, welche sich wie die Mono-, bezw. Diphenylarsinverbindungen verhielten. Das p-Tritolylarsin, $(C_7H_7.)_3As$, stellte La Coste[3] in der eben beim Triphenylarsin erwähnten Weise dar, während Hosseus[4] solches nach der von A. Michaelis und Reese angeführten Synthese erhielt. Das m-Tritolylarsin wurde von Eisenlohr[5] in analoger Weise gewonnen.

Michaelis und Paetow[6] untersuchten die den Tolylarsinen isomeren Benzylverbindungen und erhielten sowohl das Tribenzylarsin, $(C_6H_5CH_6.)_3As$, als auch das Mono- und Dibenzylarsenchlorür.

Auch Xylyl- und Mesitylgruppen wurden in das Arsentrichlorid eingeführt. Seemann[7] stellte das Monoxylylarsendichlorid, $C_8H_9.AsCl_2$, und Loebner[8] das tertiäre Arsin des Mesitylens, $[C_6H_2(CH_3)_3.]_3As$, dar.

Kelbe[9] gelang verhältnissmässig früh (1878) die Darstellung von Naphtylarsenverbindungen, die von Michaelis und Schulte[10] weiter ausgearbeitet wurden.

Ausser den erwähnten aromatischen Arsenverbindungen sind nun noch solche bekannt, die im Benzolkern noch andere Radikale substituirt enthalten. Es gehören hierher namentlich die von Michaelis und Loesner[11], sowie von Weber[12] dargestellten Nitroverbindungen und

---

[1] Ber. XI, 1888. Ann. Chem. 201, 246.
[2] Ann. Chem. 208, 18.
[3] Ann. Chem. 201, 252. Ann. Chem. 208, 26.
[4] Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[5] Inaug.-Diss. Rostock 1893.
[6] Ber. XVIII, 41. Ann. Chem. 233, 91.
[7] Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[8] Inaug.-Diss. Rostock 1893.
[9] Ber. XI, 1503.
[10] Ber. XV, 1954.
[11] Ber. XXVII, 263.
[12] Inaug.-Diss. Rostock 1893.

die durch Reduktion aus denselben erhaltenen Amidoderivate der Mono-, bzw. der Diphenylarsinsäure. Ferner sind noch einige Körper zu nennen, welche für ein Wasserstoffatom des Benzolrestes — und zwar in der p-Stellung — eine Methoxyl- bzw. Aethoxylgruppe besitzen, nämlich die von Michaelis und L. Weitz[1] dargestellten Tri-, Di- und Monoanisyl- bzw. Chlorarsine, $(C_6H_4.OCH_3)_3As$, $(C_6H_4.OCH_3)_2AsCl$, $(C_6H_4.OCH_3)AsCl_2$, sowie das Triphenetylarsin, $(C_6H_4.OC_2H_5)_3As$. Von grossem Interesse sind endlich die Körper, die für ein Wasserstoffatom des Benzolrestes eine Carboxylgruppe substituirt enthalten, die von La Coste[2] gewonnenen Benzarsinsäuren, womit dieser die Derivate der p-Tolylarsenverbindungen, deren CH_3-Gruppen oxydirt worden waren, bezeichnete.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis unternahm ich es nun, das Verhalten solcher Arsenverbindungen, welche zwei verschiedene aromatische Reste enthielten, nämlich der Phenylparatolylarsinverbindungen experimentell zu untersuchen. Diese Untersuchungen schienen um so interessanter zu sein, als man dabei zu Verbindungen gelangen konnte, die fünf verschiedene um das Arsenatom gruppirte Radikale besassen, indem durch Ersetzung des Chloratoms im Phenylparatolylarsenchlorür durch Methyl oder Aethyl mittels der Zinkalkyle leicht die Basen:

$C_6H_5.C_7H_7.AsCH_3$. und $C_6H_5.C_7H_7.AsC_2H_5$.

dargestellt werden konnten, die dann durch Vereinigung mit anderen Alkylhaloiden obige Arsoniumverbindungen geben mussten. Dieses würden aber den von J. A. Le Bel[3] dargestellten Alkylderivaten des Chlorammoniums, z. B. des i-Butylpropyläthylmethylammoniumchlorids, ganz analog zusammengesetze Verbindungen sein, welche sich eventuell in gleicher Weise, wie erstere, in optisch aktive

[1] Ber. XX, 48.

[2] Ann. Chem. 208, 1.

[3] Compt. rend. 112, 724. Ber. XXIV, Ref. 441.

Formen überführen liessen, da auch sie ein sogenanntes asymmetrisches Arsenatom enthalten würden. Es müssten demnach diese Körper, vorausgesetzt, dass sie nicht von vornherein die Polarisationsebene des Lichtes schon drehten, als sogenannte racemische Modificationen, d. h. optisch inaktive Modificationen, welche ähnlich der Traubensäure durch Zusammentritt mehrerer aktiver Componenten entstanden sein würden, vorliegen. Eine Spaltung des erwähnten i-Butylpropyläthylmethylammoniumchlorids hatte Le Bel[1] unter Benutzung von Pilzvegetationen erreicht; die beiden von ihm erhaltenen Präparate drehten etwa -30^{0} und -25^{0} und das daraus abgeleitete Drehungsvermögen war grösser als -7^{0} und -8^{0}.

Ich will gleich hier bemerken, dass leider ein diesbezügliches Resultat nicht erreicht wurde; die optische Aktivität der erhaltenen Arsoniumalhoide, die allerdings von vornherein in ganz geringem Grade vorlag, konnte nicht verstärkt werden, da dieselben auch in verdünnter Lösung Pilzvegetationen tödteten und die entsprechenden Hydroxyde mit optisch activen organischen Säuren keine krystallisirbaren Salze bildeten. Dass aber racemische Modificationen vorlagen, bewies namentlich der zum Teil sehr verschiedene Schmelzpunkt, welchen dieselben Körper aus verschiedenen Flüssigkeiten krystallisirt zeigten. Es wäre infolgedessen von grossem Interesse, noch andere Verfahren zur Spaltung auch dieser Modificationen zu finden, um auch hier eine weitere Analogie der der Stickstoffgruppe angehörenden Elemente Stickstoff und Arsen nachzuweisen und einen neuen Beitrag zur Stereochemie zu liefern.

[1] Compt. rend. 112, 724. Ber. XXIV, Ref. 441.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des Phenylparatolylarsenchlorürs wandte ich eine Synthese an, welche der analog war, die Michaelis und La Coste[1] zur Gewinnung des Diphenylarsenchlorürs benutzten, nämlich Erhitzen von Quecksilberparaditolyl, $Hg(C_7H_7.)_2$, mit einem Ueberschuss von Monophenylarsenchlorür.

Nun galt es vor allen Dingen, Monophenylarsenchlorür und p-Quecksilberditolyl in grösseren Mengen darzustellen. Zur Herstellung der ersten Verbindung ging ich vom Triphenylarsin aus.

Triphenylarsin.

$As(C_6H_5.)_3$.

Es wurde der von Michaelis und Reese[2] angegebene und von Michaelis und Philips[3] näher beschriebene Weg eingeschlagen. Zu jedem Versuche wurden 400 C. C. absolut wasserfreien Aethers in einem Rundkolben von 1 Liter Inhalt mit 80 g, die doppelte der theoretischen Menge, fein zerschnittenen Natriums — bei Anwendung des Natriums in sehr fein zerschnittener Form waren nur 60 g erforderlich — zusammengebracht, der Kolben in kaltes Wasser gestellt und mit Rückflusskühler verbunden.

[1] Ann. Chem. 201, 215.

[2] Ber. XV, 2876. Ann. Chem. 229, 296.

[3] Ber. XIX, 1031.

Dazu wurde dann ein Gemisch von 101 g Chlorbenzol und 54 g Arsentrichlorid unter Umschütteln gegeben. Die Ausbeute war stets am besten, wenn die Reaktion bei fortdauernd guter Kühlung und ohne merkliche Entwicklung von Bläschen verlaufen war. Der Fortgang derselben war deutlich an der Schwärzung und dem allmählichen Zerfall des Natriums in ein blau gefärbtes Pulver zu beobachten. Nach 6 –8 Stunden war die Reaktion beendet; denn von neuem eingeworfene blanke Natriumstückchen blieben blank. Um die Reaktion ganz sicher zu Ende zu führen, wurde dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten des Gemisches wurde die ätherische Lösung des Triphenylarsin vom gebildeten Chlornatrium und unzersetzten Natrium abfiltrirt, der Aether abdestillirt, mit dem Destillat der Rückstand noch wiederholt ausgezogen und schliesslich das zurückbleibende Oel längere Zeit auf dem Dampfbad in einer Porzellanschale erhitzt, um den Aether vollständig zu vertreiben. Nach dem Erkalten erstarrte das Oel zu einer weichen, krystallinischen, gelb gefärbten Masse. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt bei den einzelnen Versuchen 74,5 g, welche Menge 81,6 % der theoretischen Ausbeute (91,3 g) entsprach. Das so erhaltene Triphenylarsin wurde zu den folgenden Versuchen direkt in dieser Form ohne weitere Reindarstellung durch Umkrystallisiren, welche übrigens durch das anhaftende Oel sehr erschwert wird, verarbeitet, da für die Darstellung von Monophenylarsenchlorür eventuell vorhandene Verunreinigungen erfahrungsgemäss ohne Nachtheil sind[1].

Monophenylarsenchlorür.

$C_6H_5.AsCl_2$.

Diese Verbindung war nach zwei Methoden zu erhalten; entweder nach der älteren, welche von Michaelis[2]

[1] Michaelis und Loesner. Ber. XXVII, 264.

[2] Ber. VIII, 1316.

gefunden und von Michaelis und La Coste[1] weiter ausgearbeitet wurde: Einwirkung von Arsentrichlorid auf Quecksilberdiphenyl, oder nach der neueren Methode: Erhitzen von Triphenylarsin mit Arsentrichlorid im zugeschmolzenen Rohr, welche zuerst von Michaelis und Reese[2] und von Michaelis und Loesner[3] weiter vervollkommnet worden war. Nach den gesammelten Erfahrungen wurde der letzteren Methode der Vorzug gegeben, da sie nicht allein das Phenylarsenchlorür verhältnissmässig leicht, sondern auch von grosser Reinheit ergiebt, während dem mittelst Quecksilberdiphenyl erhaltenen hartnäckig geringe Menge von Quecksilberphenylchlorid, bzw. Quecksilberchlorid anhaften. Bei den angestellten Versuchen wurde in folgender Weise verfahren.

Das oben erhaltene Triphenylarsin wurde ohne das bald eintretende Erstarren abzuwarten und ohne jede weitere Reinigung in der 4—5fachen Menge Arsentrichlorid gelöst, diese Lösung sodann in Glasröhren eingeschmolzen, die bequem bis zu $^4/_5$ gefüllt sein konnten, und letztere schliesslich während 30 Stunden auf 250° im Schiessofen erhitzt. Es erfolgte dann die durch nachstehende Gleichung ausgedrückte Umsetzung:

$$(C_6H_5.)_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_6H_5.AsCl_2.$$

Der Rohrinhalt, der niemals einen Druck aufwies und gewöhnlich durch etwas ausgeschiedenes metallisches Arsen trüb erschien, wurde nun der fraktionirten Destillation unterworfen. Bis 120° ging wenig eines Gemisches von Arsentrichlorid und Benzol über, welch' letzteres sich durch Einwirkung von Salzsäure, die durch sekundäre Reaktion entstanden war, auf Phenylarsenchlorür oder Triphenylarsin

$$C_6H_5.AsCl_2 + HCl = C_6H_6 + AsCl_3$$
$$(C_6H_5.)_3As + 3\,HCl = 3\,C_6H_6 + AsCl_3$$

gebildet hatte, dann folgte von 120—180° meistens ein aus Arsenchlorür und von 180—280° ein meistens

[1] Ann. Chem. 201, 191.
[2] Ber. XV, 2876.
[3] Ber. XXVII, 264.

aus Monophenylarsenchlorür bestehendes Destillationsprodukt. Das höher siedende war ein Gemisch von Mono- und Diphenylarsenchlorür und wurde zweckmässig wieder mit Arsentrichlorid eingeschlossen und behufs weiterer Bildung von Monophenylarsenchlorür erhitzt.

Von Interesse dürfte es vielleicht sein, die bei der Darstellung grösserer Mengen von Monophenylarsenchlorür ermittelten Mengenverhältnisse im Folgenden kurz anzuführen.

1. Versuch. Angewandt:

$As(C_6H_5.)_3$	84,7 g
$AsCl_3$ (dreifache theoretische Menge)	300,0 g.
Im Ganzen ein Gemisch von Sa.	384,7 g,

welches 30 Stunden lang auf 250° erhitzt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde durch Destillation in folgende Anteile zerlegt:

1. —120°, hauptsächlich aus C_6H_6 bestehend	2,0 g
2. 120—180°, „ „ $AsCl_3$ (Sdp. 134°) bestehend	211,9 g
3. 180—280°, hauptsächlich aus $C_6H_5.AsCl_2$ (Sdp. 252—255) bestehend	136,2 g
4. über 280°, hauptsächlich aus $(C_6H_5.)_2AsCl$, $As(C_6H_5.)_3$ bestehend	30,0 g.
Sa.	380,1 g.
Demnach Verlust bei der Operation	3,6 g.
Sa.	384,7 g.

2. Versuch. Angewandt:

$As(C_6H_5.)_3$	96,3 g
1. wiedergewonnen beim 1. Vers. unter 4.	25,0 g
2. rohes Triphenylarsin	71,3 g
Sa.	96,3 g.
$AsCl_3$ (vierfache theoretische Menge)	385,2 g
1. wiedergewonnen beim 1. Vers. unter 2.	211,9 g
2. Arsentrichlorid	173,3 g.
Sa.	385,2 g.
Im Ganzen also ein Gemisch von Sa.	481,5 g,

welches 35 Stunden lang auf 250° erhitzt wurde. Die Destillation des Reaktionsproduktes ergab sodann:

1. —120°, hauptsächlich aus C_6H_6 bestehend 2,3 g
2. 120—180°, „ „ $AsCl_3$ (Sdp. 134°) bestehend . . . . . 295,8 g
3. 180—280°, hauptsächlich aus $C_6H_5.AsCl_2$ (Sdp. 252—255°) bestehend . . . . . 145,5 g
4. über 280°, hauptsächlich aus $(C_6H_5.)_2AsCl$, $(C_6H_5.)_3As$ bestehend . . . . . 35,0 g.

Sa. 478,6 g.

Demnach Verlust bei der Operation 2,9 g.

Sa. 481,5 g.

3. Versuch. Angewandt:

$As(C_6H_5.)_3$ . . . . . 105,0 g

1. wiedergewonnen beim 2. Vers. unter 4. 35,0 g
2. rohes Triphenylarsin . . . . . 70,0 g.

Sa. 105,0 g.

$AsCl_3$ (beinah' die vierfache theoretische Menge) 420,8 g

1. wiedergewonnen beim 2. Vers. unter 2. 295,8 g
2. Arsentrichlorid . . . . . 125,0 g.

Sa. 420,8 g.

Im Ganzen also ein Gemisch von Sa. 525,8 g, welches wieder 30 Stunden lang auf 250° erhitzt wurde.

Die Destillation ergab diesmal:

1. —120°, hauptsächlich aus C_6H_6 bestehend 4,0 g
2. 120—180°, „ „ $AsCl_3$ (Sdp. 134°) bestehend . . . . . 309,8 g
3. 180—280°, hauptsächlich aus $(C_6H_5.)AsCl_2$ (Sdp. 252—255°) bestehend . . . . . 158,5 g
4. über 280°, hauptsächlich aus $(C_6H_5.)_2AsCl$, $(C_6H_5.)_3As$ bestehend . . . . . 52,0 g.

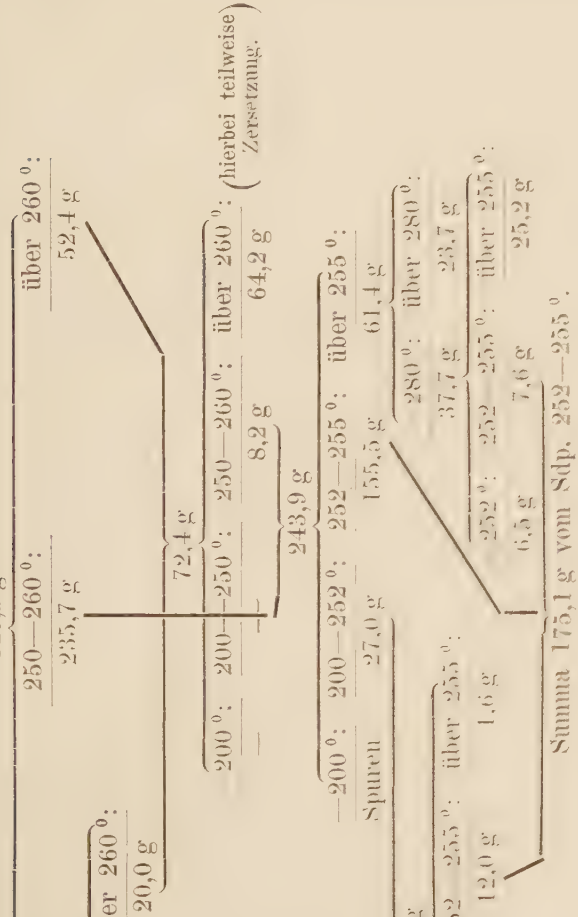
Sa. 524,3 g.

Demnach Verlust bei der Operation 1,5 g.

Sa. 525,8 g.

Zur Reindarstellung des Monophenylarsenchlorür, $C_6H_5.AsCl_2$, Sdp. 252—255°, wurden nun die zwischen

180—280° siedenden Fraktionen (in Summa 440,2 g) vereinigt und in der aus nachstehendem Schema ersichtlichen Weise fraktionirt.



Schliesslich wurden also die folgenden Fraktionen erhalten:

1. —252°, hauptsächlich aus $AsCl_3$ bestehend 152,0 g
2. 252—255°, aus chem. rein. $C_6H_5.AsCl_2$ bestehend . . . . . 175,1 g
3. über 255°, hauptsächlich aus $(C_6H_5.)_2AsCl$, $C_6H_5.AsCl_2$ bestehend . . . . . 107,3 g.

Sa. 434,4 g.

Demnach Verlust bei der Fraktionirung 5,8 g.

Sa. 440,2 g.

Da bei vorstehenden 3 Versuchen 226 g rohes Triphenylarsin verwandt waren, so entsprachen die erhaltenen 175,1 g Monophenylarsenchlorür — das rohe $As(C_6H_5.)_3$ als chem. rein betrachtet — 35,4 (4) % der theoretischen Ausbeute (494,0 g).

Das so erhaltene Chlorür stellte, wie bereits früher von Michaelis u. a. beschrieben, eine stark lichtbrechende, in der Kälte schwach unangenehm riechende, auf die Haut gebracht heftig ätzende Flüssigkeit dar; in einem aus fester Kohlensäure und Aether bestehenden Kältegemisch erstarrte es zu einer festen, schön krystallinischen, farblosen Masse, die bei circa —30° schmolz.

Quecksilberparaditolyl.

$Hg(C_7H_7.)_2$.

Diese Verbindung wurde nach der von Dreher und Otto[1] angegebenen Methode erhalten, nämlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf p-Bromtoluol, am besten bei gleichzeitiger Gegenwart von etwas Essigäther. Diese wandten zur Darstellung des p-Quecksilberditolyls wie des Quecksilberdiphenyls[2] flüssiges, bezw. teigiges Amalgam an, Aronheim[3] erzielte bei letzterer Verbindung mit 2,7—4 %igem Amalgam bessere Ausbeuten (33⅓ %).

[1] Ann. Chem. 154, 171.
[2] Ann. Chem. 194, 148.
[3] Ann. Chem. 194, 148.

Lösner und Michaelis[1] gingen dazu über, 8 %iges Amalgam zu verwenden und erhielten dabei ca. 50 % Ausbeute auf Brombenzol berechnet, Weber[2] sogar in gleicher Weise 52,8 % der Theorie. Dieser Umstand bewog auch mich bei dieser Darstellung ein stärkeres Amalgam, nämlich ein 8 %iges, anzuwenden, und habe ich auf diese Weise ziemlich gute Resultate erzielt. Ich benutzte bei den Darstellungen im übrigen folgende Methode.

100 g p-Bromtoluol wurden mit 300 g Xylol (vom Siedepunkt 137—140 °), 250 g 8%igem, möglichst feinkörnigem Natriumamalgam (theoretisch waren 168,7(4) g 8 %iges Amalgam anzuwenden) und 5—10 g Essigäther in einem 1 Liter Rundkolben in einem Paraffinbade 9 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Temparatur des Paraffinbades betrug 145 ° C. Hierauf wurden zur besseren Extraktion des sehr schwer löslichen p-Quecksilberditolyls noch ca. 200 g Xylol hinzugefügt, nochmals kurze Zeit zum Sieden erhitzt und schliesslich der Inhalt des Kolbens möglichst heiss unter Anwendung eines am besten mit gespannten Wasserdämpfen umgebenen Trichters filtrirt; wandte man letztere Vorsicht nicht an, so krystallisirte bereits auf dem Filter die grösste Menge des gebildeten p-Quecksilberditolys aus. In dem Filtrat schied sich sofort in schönen weissen Blättchen die gewünschte Verbindung aus, die mittels eines Saugfilters von der Mutterlauge leicht getrennt werden konnte; die Menge derselben betrug 41,6 g. Die Lauge wurde sodann nebst dem benutzten Filter in den Kolben zurückgegeben und das Ganze unter Zugabe von etwas Essigäther (ca. 5 g) nochmals etwa 3 Stunden am Rückflusskühler, wie vorher, im Paraffinbade erhitzt. Durch nochmaliges heisses Filtriren u. s. w. wurden so noch 5 g der Quecksilberverbindung erhalten. Bei Vornahme einer 3. und 4. Extraktion resul-

[1] Ber. XXVII, 264.

[2] Inaug.-Diss Rostock 1893.

tirten 3, bzw. 1 g p-Quecksilberditolyl. Die schliesslich verbliebene Xylollauge wurde nicht weiter eingeengt, sondern für die nächsten Darstellungen reservirt.

Das erhaltene rohe, allerdings auch schon rein weisse p-Quecksilberditolyl entsprach im Ganzen einem Gewichte von 50,6 g. Zu seiner Reinigung wurde es in zwei Portionen aus ca. 800 C. C. siedend heissem Benzol umkrystallisirt und so ein vollständig weisses, ausserordentlich schön krystallisirtes Produkt vom Schmelzpunkt 238° erhalten; der Menge nach betrug es 48,6 g, was 43,5 % der theoretischen Ausbeute (111,7 g) an p-Quecksilberditolyl entsprach.

Darstellung von Phenylparatolylarsenchlorür.

$C_6H_5.C_7H_7.AsCl.$

Dieses Chlorür wurde, wie schon eingangs bemerkt, durch Einwirkung von p-Quecksilberditolyl auf einen grossen Ueberschuss von reinem Monophenylarsenchlorür. Siedepunkt 252—255°, dargestellt.

Um eine zur Untersuchung des Phenylparatolylarsenchlorürs und seiner Derivate genügende Menge Material darstellen zu können, suchte ich zunächst die Bedingungen festzustellen, unter denen sich das Phenylparatolylarsenchlorür am leichtesten zu bilden vermag. Es wurden bei der ersten Darstellung im Ganzen 7 Versuche unter Anwendung verschiedener Verhältnisse ausgeführt und zeigte sich dabei die Thatsache, dass die Anwendung einer der Theorie entsprechenden 6fachen Menge an Monophenylarsenchlorür, event. noch eines grösseren Ueberschusses und allmähliches Eintragen des p-Quecksilberditolyls in der Hitze die Ausbeute sehr erhöhte und namentlich die Bildung des lästigen p-Quecksilbertolylchlorids verringerte; eine ähnliche Erscheinung hatten bereits Michaelis und Link[1] bei der Darstellung des Diphenylarsenchlorürs

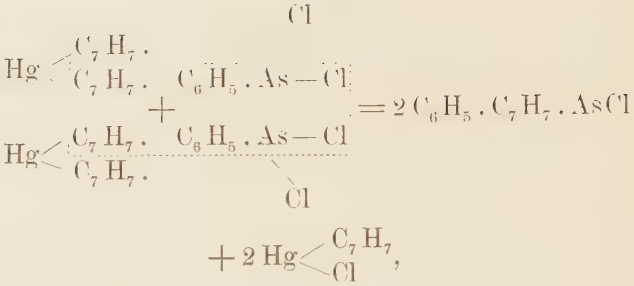
[1] Ann. Chem. 207, 195.

beobachtet. Auf Grund der hierbei gemachten Erfahrungen scheint mir nachstehende Darstellungsweise die zweckmässigste zu sein.

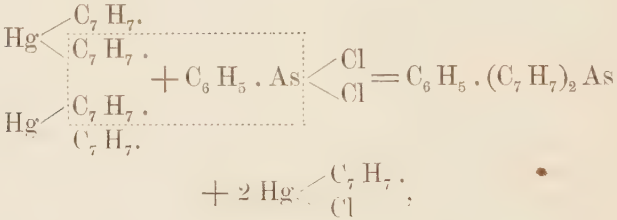
Es wurde die der Theorie entsprechende 6fache Menge an Monophenylarsenchlorür, Siedepunkt 252—255°, in einem geräumigen Rundkolben mit aufgesetztem Glasrohr zum Sieden erhitzt und dann die erforderliche Menge p-Quecksilberditolyl allmählich eingetragen. Dasselbe löste sich unter schwacher Bräunung der Flüssigkeit auf, dann erfolgte nach kurzem Kochen unter weiterer Dunkelfärbung der Lösung eine Ausscheidung eines weissgrauen, compakten Niederschlages, der teilweise in den oberen Teil des Gefässes sublimirte. Hierauf wurde die Flüssigkeit noch 5 Stunden lang im Sieden erhalten, erkalten gelassen und vom Niederschlag abgegossen. Der krystallinische Rückstand bestand hauptsächlich aus Quecksilberchlorid; denn nachdem das anhaftende Chlorür durch Petroläther abgewaschen war, löste sich der Niederschlag fast vollständig in Wasser und gab die für $HgCl_2$ charakteristischen Reaktionen. Die Reaktion war demnach in der Hauptmenge normal verlaufen nach der Gleichung:

$$Hg\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\begin{matrix} \cdot C_6H_5 \cdot As-Cl \\ \cdot C_6H_5 \cdot As-Cl \end{matrix} = HgCl_2 + 2\,C_6H_5 \cdot C_7H_7 \cdot AsCl.$$

Jedoch war die Bildung von p-Quecksilbertolylchlorid auch nicht zu vermeiden gewesen, welches sich ausser in geringen Mengen in obigem Niederschlag hauptsächlich in Lösung befand; es wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch seinen Schmelzpunkt 232—233° charakterisirt. Es mussten also bei der Operation noch folgende Nebenreaktionen stattgefunden haben:



beziehungsweise:



welch' letztere durch das Auftreten sehr hochsiedender, in der Kälte erstarrender Fraktionen bei der späteren Destillation erwiesen ist.

Ehe nun zur Isolirung des gebildeten Phenylparatolylarsenchlorürs geschritten werden konnte, war es unbedingt notwendig, das durch die Nebenreaktionen entstandene p-Quecksilbertolylchlorid zu entfernen, da sich diese Verbindung infolge ihres grossen Sublimationsvermögens mittelst blosser Destillation nicht abscheiden liess. Dies wurde nun dadurch erreicht, dass man zu der erkalteten Flüssigkeit direkt in denselben Kolben Petroläther, Sdp. unter 50° über Natrium destillirt, — circa 250 C. C. auf 128,2 g Chlorür-Gemisch — hinzufügte, wodurch sich ein schwarzbraunes, öliges, bald fest-krystallinisch werdendes Produkt absetzte. Aus dem Filtrat wurde dann der zugesetzte Petroläther auf dem Dampfbade abdestillirt und die hierdurch verbliebene rotbräunliche Flüssigkeit in folgender Weise im Kohlensäurestrom fraktionirt:

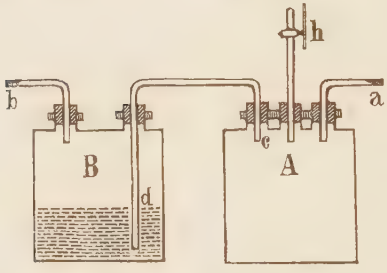
1) —120°; dieser Vorlauf war sehr gering und bestand hauptsächlich aus Petroläther.

2) 120—300°, hierbei stieg die Temperatur verhältnismässig rasch bis 255°, von wo ab die Hauptmenge — meistens Monophenylarsenchlorür — bis 280° überging. Bei etwa 235° sublimirten in der Regel noch geringe, in der Flüssigkeit vorhanden gewesene Mengen von p-Quecksilbertolylchlorid, welche aber bei circa 255—265° durch die übergegangenen Partieen in die Vorlage gespült wurden, also die weitere Fraktion nicht verunreinigten. Das hierdurch erhaltene Destillat wurde natürlich bei der nächsten Darstellung von p-Phenylparatolylarsenchlorür als Monophenylarsenchlorür wieder verwandt.

3) 300—?° (347°); diese Destillation musste ausser im Kohlensäurestrom noch im Vacuum vorgenommen werden, da das Phenylparatolylarsenchlorür für sich, unter gewöhnlichem Druck destillirt, mehr oder weniger Zersetzung erlitt. Bei einem Druck von 29 mm gingen die ersten Mengen bei 160° über, worauf die Temperatur langsam bis ca. 213° stieg, von wo ab die Hauptmenge bis 240° vollständig wasserhell überdestillirte. Sodann stieg die Temperatur wieder ziemlich rasch bis etwa 265°, wobei Zersetzung der Flüssigkeit eintrat; in der Regel waren alsdann aber die noch nicht destillirten Mengen gering und bildeten eine syrupöse, in der Kälte erstarrende Masse.

Das so gewonnene, fast farblose, zwischen 300 bis ca. 347° bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung, bzw. bis ca. 265° bei 28 mm Hg-Druck siedende Rohprodukt, welches ausser Phenylparatolylarsenchlorür auch noch Monophenylarsenchlorür, ferner hochsiedende Trialkylarsine u. s. w. enthielt, wurde nun von mehreren Versuchen — bei der ersten Darstellung betrug es aus 7 Versuchen 86,7 g — vereinigt und der fraktionirten Destillation unterworfen.

Die Destillation selbst erfolgte unter Einleiten eines schwachen Kohlensäurestromes im luftverdünnten Raume, und zwar, um vergleichbare Resultate zu erhalten, künftighin immer unter einem und demselben Druck, nämlich von 50 mm; um letzteres zu erreichen, benutzte ich mit Vorteil den von J. Moschner[1] konstruirten einfachen Laboratoriums-Apparat zur Regulirung des Druckes bei der Destillation im Vacuum, welcher die durch beistehende Figur angedeutete Einrichtung hatte. Hierbei waren A und B zwei Woulff'sche Flaschen; A war dreifach, B zweifach tubulirt. Beide Flaschen waren durch das Glasrohr cd mit einander verbunden. a stand mit der Vorlage des Destillations-Apparates, b mit der Saugpumpe in Verbindung. In dem mittleren Tubus der Flasche A befand sich der Glashahn h. Evacuirte man nun und destillirte, so konnte man durch geringes Oeffnen des Hahnes h jeden beliebigen Druck erzeugen, welcher bei gleichbleibender Wasserzufuhr ganz konstant blieb. Die Flasche B diente gleichzeitig als Waschflasche, damit die bei der Destillation sich entwickelnden sauren Dämpfe die metallenen Teile der Saugpumpe nicht angriffen. Wollte man die Destillation unterbrechen, so brauchte man nur den Hahn h vollkommen zu öffnen, wobei ein Zurücksteigen des Wassers nach der Destillationsvorlage durch das Gefäss A verhindert wurde.



Noch ist zu bemerken, dass es unbedingt notwendig war, die Kohlensäurezufuhr durch ein besonderes Kapillarrohr zu bewerkstelligen und nicht in dieses gleich das

[1] Chem.-Ztg. 76, 1243. 1888.

Thermometer, wie es sonst wohl zu geschehen pflegt, einzuschliessen, da im letzteren Falle eine viel zu niedrige Temperatur angezeigt wurde.

Auf diese Weise destillirten die ersten Anteile bei 100—110° über, worauf die Temperatur verhältnismässig rasch bis 190° stieg; von 190—200° erfolgte ein sehr langsames Steigen des Thermometers, weshalb die Vorlagen gewechselt wurden. Während dieser ersten Fraktion gingen bei 110° geringe Mengen der wiederholt erwähnten Quecksilberverbindung, des Quecksilber-p-tolylchlorids über, die jedoch bis 190° vollständig verschwanden. Die Menge dieser ersten Fraktion betrug 26 g.

Bei der zweiten Fraktion stieg die Temperatur rasch bis 200°, von da ab allmählich bis 215°, worauf das Thermometer bei rascher Destillation die grösste Zeit hindurch 215—237° zeigte. Es fand nun ein schnelles Steigen bis 250° statt, wobei die Destillation unterbrochen wurde, da jetzt unter Trübung des Destillationsproduktes und geringer Ausscheidung von Arsen und kohligen Bestandteilen offenbar Zersetzung eintrat; im Kolben verblieben circa 4 g einer schwach braun gefärbten, syrupösen Flüssigkeit.

Das zwischen 215—237° übergegangene Produkt stellte eine vollständig wasserklare, ölige Flüssigkeit dar und betrug der Menge nach 56 g; um die Reinheit desselben festzustellen, wurde nun nach der Methode von Carius eine Chlorbestimmung ausgeführt.

Hiernach gaben 0,2254 g Substanz mit Silbernitrat und conc. Salpetersäure (spec. Gewicht 1,5) im zugeschmolzenen Rohr durch dreistündiges Erhitzen im Schiessofen bei 160° zersetzt, 0,1125 g AgCl = 0,0278 g Cl, entsprechend 12,35 % Cl.

Zu bemerken ist hier noch, dass ein sehr andauerndes Auswaschen des gebildeten Chlorsilbers mittelst salpetersäurehaltigen Wassers erforderlich war, da anderenfalls leicht das sich bei dieser Art der Bestimmung ebenfalls

gebildete Silbersalz der Phenylparatolylarsinsäure eingeschlossen wird und so ein zu hoher Chlorgehalt resultiren konnte.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5 . C_7H_7 . AsCl$	
Cl = 12,75 %.	12,35 %.

Wie aus dieser Analyse ersichtlich, lag also bereits ein ziemlich reines Phenylparatolylarsenchlorür vor. Zur vollständigen Reinigung wurde es jedoch abermals einer Destillation im Kohlensäurestrom und bei 50 mm Hg-Druck unterworfen. Hierbei gingen die ersten Mengen bei 185° über, während die Temperatur verhältnismässig rasch bis 215° stieg; bis dahin waren 8 g überdestilliert. Es wurden deshalb die Vorlagen gewechselt, worauf die Hauptmenge (39 g) von 215—240°, also innerhalb 25°, überging. Im Destillationskolben verblieben also noch circa 9 g über 240° siedendes Chlorür. — Da bei der Darstellung im Ganzen 65 g p-Quecksilberditolyl verwandt worden waren, so entsprachen die erhaltenen 39 g Phenylparatolylarsenchlorür 41,1(4) % der theoretischen Ausbeute (94,8 g). Nachstehende Analysen bestätigten die Reinheit dieses Produktes.

Chlorbestimmungen:

I. 0,2393 g Substanz lieferten 0,1258 g AgCl = 0,0311(2) g Cl, entsprechend 13,00(6) % Cl.

II. 0,2567 g Substanz lieferten 0,1329 g AgCl = 0,0329(7) g Cl, entsprechend 12,82(6) % Cl.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Die Ausführung dieser sowie aller folgenden Bestimmungen erfolgte in der Weise, dass man die Substanz mit einem aus gleichen Teilen pulv. Kupferoxyd, Bleichromat und Kaliumbichromat bestehendem Gemische vermengte und dann mit körnigem Kupferoxyd und Bleichromat im geschlossenen Rohre, zuletzt im Sauerstoffstrom, verbrannte. Lag, wie in diesem Falle, als zu analysirende Substanz eine Flüssigkeit vor, so wurde

solche zweckmässig in einem Porzellanschiffchen, das sich während des Wägens in einem mit Gummipfropfen verschlossenen kurzen Reagensgläschen befand, abgewogen, darauf obiges Gemisch in kleinen Mengen vorsichtig hinzugegeben, sodass die Flüssigkeit davon aufgesaugt wurde, und endlich das Schiffchen im Rohr mit einer grösseren Menge desselben Gemisches umgeben.

Eine so ausgeführte Bestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,3204 g Substanz ergaben 0,6567 g CO_2 = 0,1792 g C, entsprechend 55,93 % C.

0,3204 g Substanz ergaben 0,1200 g H_2O = 0,0133 g H, entsprechend 4,15 % H.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_6H_5 . C_7H_7 . AsCl$			
C	= 56,01 %	55,93 %	—	—
H	= 4,31 %	4,15 %	—	—
Cl	= 12,75 %	—	13,00 %	12,82 %
As	= 16,93 %	—	—	—
	Sa. 100,00 %.			

Das Phenylparatolylarsenchlorür $C_6H_5 . C_7H_7 . AsCl$ bildet in reinem Zustand eine an der Luft nicht rauchende, wasserklare, das Licht schön brechende, ölartige Flüssigkeit von schwachem, in der Hitze heftig reizendem Geruch, die, auf die Haut gebracht, weniger ätzend wirkt als das Monophenylarsenchlorür. Eine Ausscheidung von Arsen in Gestalt eines amorphen, braunen Pulvers, wie dieses bei der analogen Verbindung, dem Diphenylarsenchlorür[1], $(C_6H_5)_2AsCl$, beobachtet wurde, findet bei dieser Verbindung absolut nicht statt, im Gegenteil, es wird das etwa bei der Destillation des Rohproduktes infolge teilweiser Zersetzung abgeschiedene Arsen unter Bildung einer gelblichen Flüssigkeit gelöst. In Wasser ist das Chlorür unlöslich und wird davon nicht verändert, von Alkohol, Aether und Benzol wird es leicht gelöst; durch

[1] Michaelis und La Coste, Ann. Chem. 201, 220.

Wasserzusatz lässt es sich aus der alkoholischen Lösung wieder abscheiden. Mit Chlor bildet das Phenylparatolylarsenchlorür ein festes Additionsprodukt, durch conc. Salpetersäure, worin es sich ausserordentlich leicht löst, wird es beim Eindampfen zu Phenylparatolylarsinsäure oxydirt.

Es sei hier noch bemerkt, dass bei einer zweiten Darstellung grösserer Mengen von Phenylparatolylarsenchlorür die Veränderung getroffen wurde, dass ein nicht ganz reines Monophenylarsenchlorür, nämlich vom Sdp. 250—260°, verwandt, sowie die Roh-Fraktionirung des Reaktionsproduktes von vornherein ausser in einer Kohlensäure-Atmosphäre noch im Vacuum vorgenommen wurde; es verblieb auf diese Weise auch eine bedeutend grössere Menge des bei 50 mm Druck über 215°, bezw. bei gewöhnlichem Druck über 300° siedenden Anteils, woraus sich jedoch bei der weiteren Destillation im luftverdünnten Raume nicht das obige reine Phenylparatolylarsenchlorür, vom Sdp. 215—240° bei 50 mm Druck, isoliren liess. Es wurde vielmehr nach wiederholten, mühevollen fraktionirten Destillationen, wobei die einzelnen Fraktionen stets durch Chlorbestimmungen auf ihre Reinheit untersucht wurden, ein Produkt von allerdings richtigem Chlor-Gehalt erhalten, dessen Siedepunkt aber bedeutend höher, nämlich bei 240—305° bei 50 mm Druck, lag; im übrigen zeigte dies Chlorür dieselben Eigenschaften wie das zuerst dargestellte, gab namentlich auch mit Chlor eine feste, fast farblose Verbindung. — Der Grund für diese Erscheinung ist demnach vielleicht in dem Umstand zu suchen, dass durch die im Vacuum von Anfang an stattgefundene Destillation geringe Mengen von bei gewöhnlichem Druck sonst zersetzlichen, hoch siedenden Verbindungen, z. B. des Phenyl-p-ditolylarsins u. s. w., in das Destillationsprodukt gelangt sind, die dann den Siedepunkt erhöhten.

Es ist demnach erforderlich, ein Vacuum erst bei der

Reinfraktionirung des Chlorürs anzuwenden und namentlich bei der Darstellung völlig reines Monophenylarsenchlorür, vom Sdp. 252—255°, zu benutzen. Der nicht konstante Siedepunkt dieses Chlorides hängt vielleicht damit zusammen, dass auch bei einer Vereinigung eines Arsenatoms mit drei verschiedenen Radikalen Stereoisomere möglich sind.

Phenylparatolylarsentrichlorid.

$C_6H_5 . C_7H_7 . AsCl_3$.

Das Phenylparatolylarsentrichlorid, ein Substitutionsprodukt des hypothetischen Arsenpentachlorids, entstand durch Addition von 2 Cl-Atomen zu Phenylparatolylarsenchlorür: $C_6H_5 . C_7H_7 . AsCl + Cl_2 = C_6H_5 . C_7H_7 . AsCl_3$.

Zu diesem Zwecke wurde ein langsamer Strom gut getrockneten Chlorgases in ein mit einem Ableitungsrohr versehenes dickwandiges Reagensrohr, welches eine geringe Menge des letztgenannten Körpers enthielt, geleitet; letzterer erstarrte dabei unter freiwilliger Erwärmung zu einer harten, krystallinischen, fast weissen Masse, die nach öfterem Durcharbeiten mittelst eines Glasstabes und Verdrängen des überschüssigen Chlors durch trockene Kohlensäure ein äusserst hygroskopisches Pulver bildete. Dasselbe löste sich in wasserfreiem Benzol beim Erhitzen leicht auf. Mit Wasser zersetzte es sich unter Salzsäure-Entwicklung in Phenylparatolylarsenoxychlorid, $C_6H_5 . C_7H_7 . AsOCl$, bezw. Phenylparatolylarsinsäure, $C_6H_5 . C_7H_7 . AsOOH$.

Da infolge der hygroskopischen Beschaffenheit des Trichlorids eine direkte Chlorbestimmung nicht auszuführen war, so wurde die Chloraufnahme einer genau gewogenen Menge Phenylparatolylarsenchlorürs ermittelt.

Zur Ausführung dieser Bestimmung wurde die Substanz in einem Reagensröhrchen abgewogen, welches durch einen genau passenden, doppelt durchbohrten Kork verschlossen werden konnte, durch dessen eine Bohrung

ein enges, etwa 2 cm über dem Boden des Gläschens endigendes Glasrohr ging; das in die zweite Bohrung eingesetzte, dicht unterhalb des Stopfens abgeschnittene Glasrohr war etwas weiter, sodass darin bequem das Ende eines noch in dem Gläschen sich befindenden Glasstabes untergebracht werden konnte; die nach aussen über den Stopfen hervorragenden Enden der beiden Glasröhrchen waren in der Art umgebogen, dass sie leicht durch ein Stückchen Gummischlauch verbunden werden konnten, wodurch ein vollständiger Verschluss des ganzen Apparates bewirkt wurde. Durch das längere Glasrohr wurde nun auf das in dem Röhrchen sich befindende Phenylparatolylarsenchlorür unter häufigem Durcharbeiten des entstehenden festen Additionsproduktes mit Hülfe des Glasstabes solange Chlor geleitet, bis keine Absorption mehr stattfand und sodann, nach dem Verjagen des Chlorüberschusses durch trockene Kohlensäure, bzw. zuletzt trockene Luft, die Gewichtszunahme des mit dem Gummischlauch verschlossenen Röhrchens direkt bestimmt.

Es ergaben auf diese Weise:

1,5440 g Phenylparatolylarsenchlorür eine Gewichtszunahme von 0,3765 g, während die theoretische Zunahme nach der Formel:

$$C_6H_5 . C_7H_7 . AsCl + Cl_2$$

berechnet, 0,3936 g betragen würde.

Phenylparatolylarsinsäure.

$C_6H_5 . C_7H_7 . AsOOH.$

Dieselbe wurde, wie vorher erwähnt, aus dem Trichlorid durch Zersetzung mit Wasser erhalten.

$$C_6H_5 . C_7H_7 . AsCl_3 + 2H_2O = C_6H_5 . C_7H_7 . AsOOH + 3HCl.$$

Zu ihrer Darstellung verwandte ich direkt das Phenylparatolylarsenchlorür, das in einem Rund-Kölbchen mit der 5—6fachen Menge Wasser überschichtet wurde. Hierauf leitete ich mittels eines beinahe bis zum Boden des Kölbchens reichenden Glasrohres unter gleichzeitiger

Erwärmung auf dem Wasserbad einen kräftigen Chlorstrom hindurch, bis eine vollkommene Lösung des Oeles eingetreten war. Durch wiederholtes Abdampfen wurde dann das Chlor und die gebildete Chlorwasserstoffsäure, zuletzt unter Durchleiten von Luft, völlig entfernt. Nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade verblieb eine zähe, nach dem Erkalten beinahe glasartige Masse, die in heissem Wasser löslich war und sich daraus beim Erkalten in feinen Oeltröpfchen wieder ausschied, die sich indess nach einigen Tagen zum Teil in ein büschliges Aggregat von verfilzten weissen Nädelchen verwandelten. Diese einmal krystallisirte Säure liess sich nun leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren und zeigte nach dreimaliger Krystallisation einen Schmelzpunkt von 158—160°.

Eine nach der auf Seite 24 angegebenen Weise ausgeführte Elementaranalyse lieferte folgendes Resultat:

0,1572g Substanz ergaben 0,3250g CO_2 = 0,0886g C, entsprechend 56,36 % C.

0,1572g Substanz ergaben 0,0726g H_2O = 0,0081g H, entsprechend 5,15 % H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.C_7H_7.AsOOH$	
C = 56,52 %	56,36 %
H = 4,71 %	5,15 %
O = 11,59 %	—
As = 27,17 %	—
Sa. 100,00 %.	

Die Phenylparatolylarsinsäure, Schmelzpunkt 158 bis 160°, ist in heissem Wasser und Benzol, etwas in kaltem Wasser und Aether löslich. In Alkohol, namentlich aber in conc. Salpetersäure ist sie leicht löslich und lässt sich daraus durch Wasserzusatz wieder ausscheiden. Von Ammoniak, Kali- bezw. Natronlauge und kohlensauren Alkalien wird die Säure unter Bildung neutral reagirender Salze leicht gelöst, die in Wasser ausserordentlich löslich sind.

Phenylparatolylarsinsaures Ammonium.

$C_6H_5.C_7H_7.AsOO(NH_4)$.

Dieses Salz hinterblieb beim Verdunsten einer concentrirten mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure als weisse, krystallinische Masse; dieselbe verlor aber schon bei gewöhnlicher Temperatur alles Ammoniak, und in dem dadurch entstandenen nur noch wenig krystallinischen Rückstand liessen sich nur noch Spuren desselben nachweisen.

Phenylparatolylarsinsaures Silber.

$C_6H_5.C_7H_7.AsOOAg$.

Dasselbe wurde erhalten, indem man zur Lösung der mit Ammoniak neutralisirten Säure in der Kälte Silbernitrat-Lösung hinzufügte; es entstand ein fast weisser, voluminöser Niederschlag, der sich am Licht bald dunkel färbte.

Dieses Silbersalz bildete in trockenem Zustande ein etwas gelblich gefärbtes Pulver, das in reinem Wasser etwas, in ammoniakalischem und salpetersäurehaltigem Wasser dagegen sehr leicht löslich war; mit Wasser gekocht, zersetzte sich das Salz leicht.

Silberbestimmung:

0,1154 g Substanz ergaben 0,0436 g AgCl = 0,0328 g Ag, entsprechend 28,42 % Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.C_7H_7.AsOOAg$	
Ag = 28,20 %.	28,42 %.

Bei Verwendung der von der Darstellung des Phenylparatolylarsenchlorürs herrührenden Rückstände war es trotz wiederholt angestellter Versuche nicht möglich, die krystallisirte Säure zu erhalten, desgleichen führte die Gewinnung derselben aus dem aus unreiner Säure dargestellten Silbersalze zu keinem Resultate. Selbst nur in geringer Weise verunreinigtes Chlorür lieferte erst nach einigen Wochen in sehr geringer Menge die krystallisirte Säure.

Auffallend ist diese schwere Krystallisationsfähigkeit dieser Substanz im Gegensatz zu der schön und leicht krystallisirenden Diphenylarsinsäure, und liesse sich vielleicht der Grund dieser Erscheinung in dem unsymmetrischen Bau derselben suchen.

Phenylparatolylarsenoxyd.

$$\begin{matrix} C_6H_5.C_7H_7.As \\ C_6H_5.C_7H_7.As \end{matrix} \!\!>\!\!O.$$

Diese Verbindung wurde in der Weise dargestellt, dass man eine am Rückflusskühler zum Kochen erhitzte Lösung von Phenylparatolylarsenchlorür in Alkohol so lange mit kleinen Mengen frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge versetzte, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Kochen deutlich alkalisch reagirte; das hierbei ausgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltrirt und der nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbliebene Rückstand so lange mit Wasser gewaschen, bis derselbe keine alkalische Reaction mehr zeigte. Hierdurch wurde eine syrupöse, chlorfreie Masse erhalten, welche unter Wasser nach längerer Zeit teilweise in einen flockigen Niederschlag, der sich indess an der Luft wieder in ein Oel verwandelte, überging. Dieselbe war in Alkohol, besonders aber in Aether leicht löslich, liess sich jedoch daraus selbst bei äusserst langsamer Verdunstung nicht in krystallinischer Form abscheiden; es verblieb immer eine syrupartige, etwas gelb gefärbte Flüssigkeit. Diese in sorgfältigster Weise getrocknet, zuletzt längere Zeit im evacuirten Exsiccator, erwies sich als das reine Oxyd, wie eine in der auf Seite 24 beschriebenen Weise ausgeführte Kohlenwasserstoffbestimmung zeigte.

0,2034 g Substanz ergaben 0,4650 g CO_2 = 0,1268 g C, entsprechend 62,34 % C.

0,2034 g Substanz ergaben 0,0920 g H_2O = 0,0102 g H, entsprechend 5,01 % H.

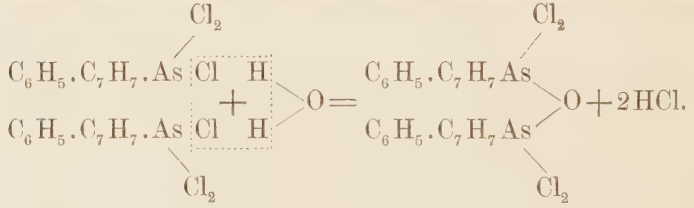
Berechnet für:		Gefunden:
$C_6H_5.C_7H_7.As$	$>O$	
$C_6H_5.C_7H_7.As$		
C =	62,15 %	62,34 %
H =	4,79 %	5,01 %
O =	3,19 %	—
As =	29,88 %	—
Sa.	100,01 %.	

Phenylparatolylarsenoxychlorid.

$$\begin{matrix} C_6H_5.C_7H_7.AsCl_2 \\ C_6H_5.C_7H_7.AsCl_2 \end{matrix} > O.$$

Dieser dem hypothetischen Arsenoxychlorid entsprechende Körper bildet sich, wie früher gezeigt, als intermediäres Product bei der Darstellung der Phenylparatolylarsinsäure aus dem Phenylparatolyltrichlorarsin.

$$\begin{matrix} & Cl_2 & & & & & Cl_2 & \\ & / & & & & & / & \\ C_6H_5.C_7H_7.As & Cl & H & & & C_6H_5.C_7H_7As & & \\ & & + & > O = & & & > O + 2HCl. \\ C_6H_5.C_7H_7.As & Cl & H & & & C_6H_5.C_7H_7As & & \\ & \backslash & & & & & \backslash & \\ & Cl_2 & & & & & Cl_2 & \end{matrix}$$



Zur Gewinnung einer reinen Verbindung wurde jedoch in der Weise verfahren, dass ein Strom gut getrockneten Chlors über Phenylparatolylarsenoxyd geleitet wurde; hierbei wurde das Chlor verhältnismässig nur langsam unter Bildung von weissen, fächerförmig angeordneten Krystallnädelchen absorbirt. Von Wasser wurde das Oxychlorid unter Bildung von Salzsäure in die entsprechende krystallisirte Arsinsäure übergeführt.

Da auch bei dieser Verbindung infolge ihrer leichten Zersetzbarkeit durch die atmosphärische Feuchtigkeit eine direkte Chlorbestimmung nicht möglich war, so wurde in der beim Phenylparatolylarsentrichlorid angeführten Weise (Seite 27) die Chloraufnahme bestimmt.

Hiernach zeigten 0,3675 g Substanz nach dem Sättigen mit Chlor und dem Verdrängen des überschüssigen Gases durch trockene Luft eine Zunahme um 0,0944 g, was mit der aus der Formel $(C_6H_5.C_7H_7.AsCl_2)_2O$ berechneten Zahl 0,1040(5) g nahezu übereinstimmt.

Diphenyldiparatolyldiarsenmonosulfid.

$$\begin{matrix} C_6H_5.C_7H_7.As \\ C_6H_5.C_7H_7.As \end{matrix} \diagdown S.$$

Dieses Sulfid wurde analog dem von Weber[1] erhaltenen Tetraphenylarsenmonosulfid, $[(C_6H_5)_2As]_2S$, dargestellt, nämlich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Phenylparatolylarsenchlorür unter gelindem Erwärmen.

$$\begin{matrix} C_6H_5.C_7H_7.As\,Cl \\ C_6H_5.C_7H_7.As\,Cl \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} S = \begin{matrix} C_6H_5.C_7H_7.As \\ C_6H_5.C_7H_7.As \end{matrix} \diagdown S + 2HCl.$$

Sogleich beim Einleiten des Gases traten starke milchige Ausscheidungen ein, die sich nach einiger Zeit als hellgelbe, durchsichtige, dicke Flüssigkeit am Boden des Kölbchens sammelten. Das gebildete Oel erstarrte nach längerer Zeit zu einer undurchsichtigen, unter Alkohol beinahe festen, an der Luft jedoch zerfliesslichen Masse; dieselbe war in kaltem wie heissem Alkohol nur schwer, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht und in Aether und Benzol sehr leicht löslich, aus den Lösungen jedoch in keiner für die Analyse geeigneten Form abzuscheiden. Desgleichen blieben mit Gemischen von Benzol und Alkohol, bezw. Aether und Alkohol wiederholt angestellte Krystallisationsversuche erfolglos; es verblieb das Sulfid hierbei immer als ein hellgelbes, äusserst dickflüssiges Oel.

Dieses Produkt, nach sorgfältigem Trocknen Schwefelbestimmungen nach Carius' Methode unterworfen, ergab

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1893, 20.

einen der Formel entsprechenden, etwas zu hohen Schwefelgehalt.

I. 0,2248 g Substanz lieferten 0,1282 g $BaSO_4$ = 0,0176 g S, entsprechend 7,83 % S.

II. 0,2526 g Substanz lieferten 0,1456 g $BaSO_4$ = 0,0200 g S, entsprechend 7,92 % S.

	Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_5.C_7H_7.As$			
$C_6H_5.C_7H_7.As$	S		
	S = 6,18 %	7,83 %	7,92 %.

Der Überschuss an Schwefel rührte jedenfalls von geringen Mengen mechanisch beigemischten freien Schwefels her, der sich aber in Folge der Nicht-Krystallisationsfähigkeit der Substanz in keiner Weise entfernen liess.

Phenylparatolyläthylarsin.

$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As.$

Dieses Arsin bildete sich leicht, wenn man Zinkäthyl auf Phenylparatolylarsenchlorür einwirken liess; es entstand zunächst eine Doppelverbindung aus Chlorzink und Phenylparatolyläthylarsin, aus welcher durch Wasserzusatz letzteres frei gemacht werden konnte.

$$2C_6H_5.C_7H_7.AsCl + Zn(C_2H_5.)_2 = 2C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As + ZnCl_2.$$

Zur Ausführung dieser Synthese wurde ein mit circa 200 C. C. wasserfreien Aethers gefüllter Kolben mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen einerseits ein gebogenes Glasrohr zum Einleiten gut getrockneter Kohlensäure hindurchführte, während er andererseits mit einem Tropftrichter und einem zum Ableiten der Kohlensäure dienenden Rohr versehen war. Nachdem der Kolben mit Kohlensäure völlig gefüllt war, wurden schnell circa 10 g Zinkäthyl hinzugefügt und unter weiterem Einleiten des Gases und schwachem Abkühlen 36,5 g ebenfalls mit circa 50 C. C. wasserfreiem Aether ver-

dünntes reines Phenylparatolylarsenchlorür, vom Siedepunkt 215—240° bei 50 mm Druck (theoretisch waren 45,3 g Chlorür anzuwenden) mittelst des Tropftrichters nach und nach hinzugesetzt. Hierbei trat eine nur schwache Erwärmung ein und es schied sich ein schweres, farbloses Oel, aus der oben erwähnten Doppelverbindung bestehend, aus. Darauf wurde der Aether auf dem Dampfbade abdestillirt, der ölige Rückstand zunächst mit gewöhnlichem wasserhaltigen Aether, zuletzt mit wenig Wasser zersetzt und soviel Natronlauge hinzugefügt, bis das ausgeschiedene Zinkhydroxyd in Lösung gegangen war. Das freie Phenylparatolyläthylarsin wurde nun mit Aether aufgenommen, mittelst eines Scheidetrichters von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat gut getrocknet. Nachdem dann der Aether — am besten gleich, um Verluste zu vermeiden, in demselben Fractionskölbchen, in dem die spätere Destillation vorgenommen werden sollte — abdestillirt worden war, erfolgte im Kohlensäurestrom und im luftverdünnten Raume bei 50 mm Druck die Destillation des erhaltenen rohen Phenylparatolyläthylarsins, dessen Menge 34,0 g, entsprechend 35,6 g der Theorie, betrug. Hierbei stieg das Thermometer verhältnismässig rasch bis 210° (bis dahin übergegangen 6 g), von wo die für sich aufgefangene Hauptmenge (18 g) bis 225°, also innerhalb 15°, bei schneller Destillation vollkommen wasserhell überging. Alsdann wurde noch von 225 bis 240° eine dritte, ebenfalls klare Fraction, der Menge nach circa 7 g betragend, aufgefangen, worauf die Temperatur rasch bis 248° stieg und hierbei unter Ausscheidung von Arsen Zersetzung der Flüssigkeit eintrat; im Kölbchen blieb eine beim Erkalten zu einer braunen, äusserst dickflüssigen Masse erstarrende Flüssigkeit (ca. 3 g) zurück. Eine nochmalige Destillation führte betreffs der Siedeverhältnisse zu keinem anderen Resultate.

Nachstehend ausgeführte Elementaranalysen bestätigten

die Reinheit des zwischen 210—225° übergegangenen Productes.

I. 0,1574 g Substanz ergaben 0,3802 g CO_2 = 0,1037 g C, entsprechend 65,88 % C.

0,1574 g Substanz ergaben 0,0913 g H_2O = 0,0101(4) g H, entsprechend 6,42 % H.

II. 0,1774 g Substanz ergaben 0,4279 g CO_2 = 0,1167 g C, entsprechend 65,78 % C.

0,1774 g Substanz ergaben 0,1044 g H_2O = 0,0116 g H, entsprechend 6,54 % H.

Berechnet für: $C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As$		Gefunden:	
C =	66,18 %	65,88 %	65,78 %
H =	6,25 %	6,42 %	6,54 %
As =	27,57 %	—	—
	100,00 %.		

Das Phenylparatolyläthylarsin ist eine farblose, fast ölartige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von nicht unangenehmem, obstartigem Geruch. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Es ist, wie alle tertiären Arsine, sehr additionsfähig, indem das dreiwertige Arsen grosse Neigung hat, bei Anwesenheit geeigneter Atome oder Atomgruppen in den fünfwertigen Zustand überzugehen; so vermag es namentlich mit Chlor und Jodalkylen feste, schön krystallisirende Verbindungen einzugehen.

Phenylparatolyläthylarsindichlorid.

$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.AsCl_2$.

Diese Verbindung bildete sich leicht, wenn man in der beim Phenylparatolylarsentrichlorid angegebenen Weise trockenes Chlor über Phenylparatolyläthylarsin leitete; das Arsin erstarrte dabei unter Erwärmen völlig zu einer weissen krystallinischen, an der Luft zerfliesslichen Masse. Dieselbe löste sich in heissem Benzol verhältnismässig leicht und krystallisirte daraus in schönen weissen Nädelchen, welche nach dem Trocknen im evacuirten Exsiccator

bei 148° unter Gasentwicklung schmolzen. Von Wasser wurde die Verbindung unter Bildung von Salzsäure gelöst.

Das Chlorid selbst besass längst keine so grosse Hygroskopicität, wie das erwähnte Trichlorid, namentlich nicht die aus Benzol erhaltenen Krystalle, weshalb hier eine direkte Bestimmung des Chlorgehaltes möglich war; dieselbe lieferte folgendes Resultat:

0,1684 g Substanz ergaben 0,1420 g Ag Cl = 0,0344 g Cl, entsprechend 20,43 % Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.AsCl_2$:	
Cl = 20,70 % Cl.	20,43 %.

Alkylderivate des Phenylparatolyläthylarsins.

Die Alkyljodide addirt das Phenylparatolyläthylarsin unter Bildung von Arsoniumverbindungen. Am besten geht die Vereinigung berechneter Mengen beider Substanzen bei Wasserbad-Temperatur vor sich, mit Ausnahme der Jodmethyl Verbindung, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet.

Sie schmelzen meist in kochendem Wasser und krystallisiren leicht daraus, schwerer aus Alkohol, worin sie sich ausserordentlich leicht lösen. In Aether sind sie unlöslich, weshalb man solchen zur Entfernung von unverändertem Arsin und Jodalkyl, bzw. mit Vorteil ein Gemisch von Alkohol und Aether zum Auskrystallisiren benutzen kann.

Phenylparatolyläthylmethylarsoniumjodid.

$$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}.$$

Dieses Jodid wurde in der Weise erhalten, dass man Phenylparatolyläthylarsin und Methyljodid in molekularen Verhältnis zusammenbrachte; nach kurzer Zeit trübte sich das Gemisch, und nach circa 12 Stunden erstarrte es zu einer weissen krystallinischen Masse. Die Reaktion durch

gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zu beschleunigen, war nicht von Vorteil, da sich alsdann das Produkt unter Jod-Ausscheidung stark rot färbte. Durch Lösen in heissem Alkohol und nachherigem Zusatz von Aether wurden schöne weisse Krystallnädelchen von intensiv bitterem Geschmack erhalten, die sich indess im Tageslichte bald gelblich färbten. Dieselben waren in heissem Wasser verhältnismässig leicht löslich und krystallisirten aus dieser Lösung beim Erkalten ebenfalls in weissen spitzen Nädelchen aus. Wandte man schwach alkalische Lösungen an, am besten durch einen geringen Gehalt an Phenylparatolyläthylmethylarsoniumhydroxyd bewirkt, so wurden weissbleibende Krystalle erhalten. Wiederholt angestellte Krystallisationsversuche, um grössere Krystalle zu erhalten, blieben erfolglos, und zeigte sich hierbei, wie auch bei den späteren Jodiden, die Thatsache, dass solche in um so kleineren Krystallindividuen krystallisirten, je reiner die vorliegende Substanz war. Ich musste infolgedessen leider auf eine Messung der Winkel und genaue Beschreibung der Formen verzichten. Das Krystallsystem konnte ich durch das Verhalten der Krystalle gegen polarisirtes Licht bestimmen; dieselben waren doppelbrechend und zeigten, unter dem Mikroskop bei gekreuzten Nikols betrachtet, nach einer Ausdehnung hin schiefe Auslöschung, gehörten demnach dem monoklinen System an.

Zur Analyse wurde die Substanz in heissem Wasser gelöst und durch Silbernitrat und nachheriges Ansäuern mit Salpetersäure das Jod in bekannter Weise gefällt.

0,1911 g Substanz ergaben 0,1083 Ag J = 0,0585 g J, entsprechend 30,61 % J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As<\begin{matrix}CH_3.\\J.\end{matrix}$	
J = 30,68 %.	30,61 %.

Der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisirten Substanz lag bei 150—151 °, während die aus Alkohol-

Aether erhaltenen Krystalle schon bei 138° zu sintern anfingen und bei 145° schmolzen. Da in beiden Fällen von vollkommen analysenreiner Substanz ausgegangen war, so konnte dieser Umstand vielleicht in dem Vorhandensein stereochemisch verschiedener Körper seine Erklärung finden, zu welcher Annahme man um so mehr berechtigt war, als hier zum ersten Male eine, ein mit fünf verschiedenen Radikalen verbundenes Arsen-Atom enthaltende, Verbindung vorlag.

Bereits J. A. Le Bel[1] hatte in seiner Abhandlung: „Sur la dyssymetrie et la création du pouvoir rotatoire dans les dérivés alcooliques du chlorure d'ammonium" gezeigt, dass die analog zusammengesetzte Verbindung, das i-Butylpropyläthylmethylammoniumchlorid, unter geeigneten Umständen in eine optisch aktive Form übergeführt werden konnte. Derselbe Forscher hatte gleichfalls bei Ammoniumsalzen mit 2 gleichen Radikalen ($R'R''R'''_2NCl$), z. B. bei Aethyldipropylmethyl-, Aethyldipropyl-i-butyl und Aethylpropyldi-i-butylammoniumchlorid, wofür der geometrischen Theorie zufolge ebenfalls mehrere, demnach aktive und inaktive Formen, möglich sind, ähnliche Versuche angestellt; er erzielte hierbei jedoch in keinem Falle eine optische Aktivität der betreffenden Substanzen. Es schien deshalb diese Eigenschaft in erster Linie, ebenso wie die optische Aktivität organischer Verbindungen durch die Anwesenheit eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome bedingt ist, von dem Vorhandensein eines sogenannten asymmetrischen Stickstoffatoms abzuhängen. Diese Bedingung lag aber bei der erhaltenen Arsenverbindung vor, d. h. es war auch hier ein sogenanntes asymmetrisches Arsenatom zugegen und somit das Vorhandensein mehrerer Pentasubstitutionsprodukte denkbar. Zur Erklärung der letzteren kann man sich vielleicht zweckmässig die Verbindung in ähnlicher Weise, wie man sich die Tetrasubstitutionsprodukte des Kohlenstoffes in Form von regulären Tetraëdern veran-

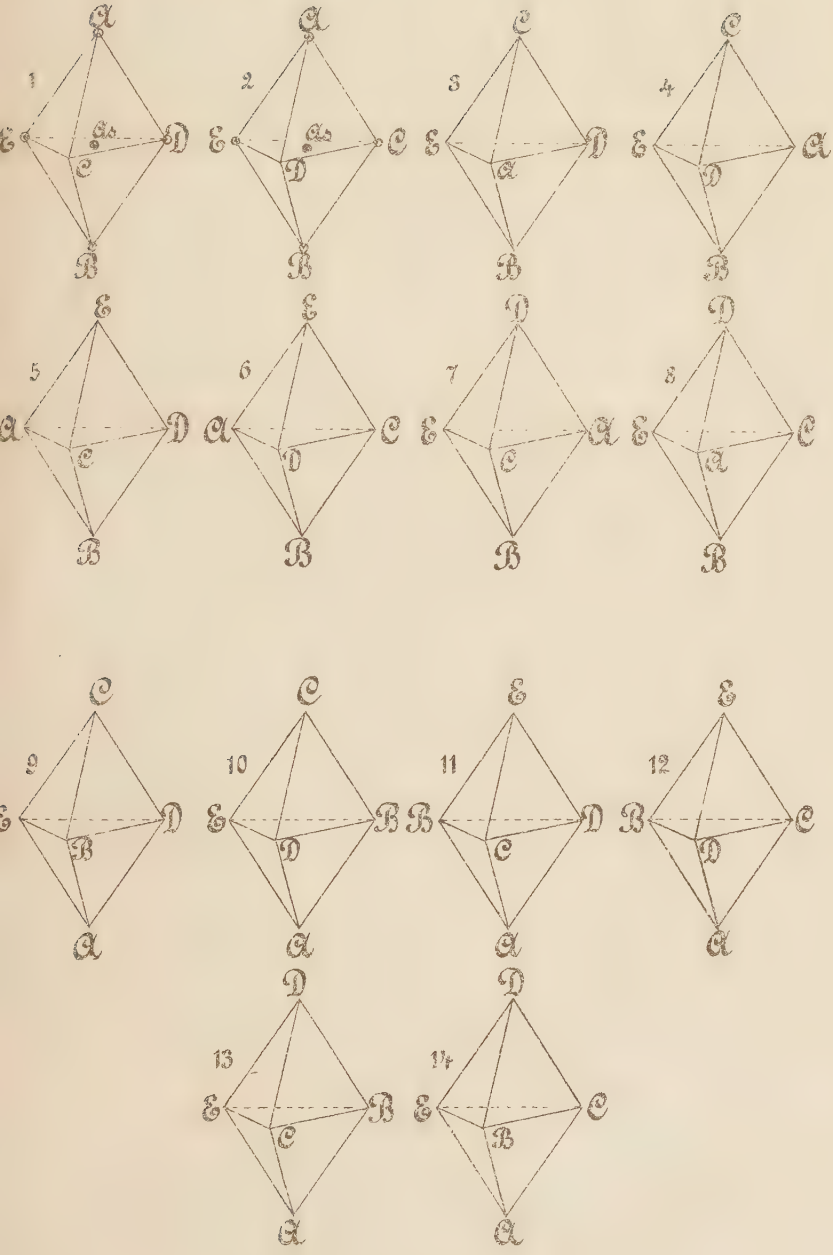
[1] Compt. rend. 112, 724 (1891).

schaulicht, unter dem Bilde zweier mit einer Fläche aneinandergelegter regulärer Tetraëder[1] vorstellen, dessen Mittelpunkt das Arsenatom und in dessen fünf Ecken sich die Schwerpunkte der fünf verschiedenen Radikale befinden (vergleiche nebenstehende Figuren); es sind alsdann der geometrischen Theorie zufolge nebenstehende 14 verschiedene Modifikationen möglich, wobei die verschiedenen Radikale durch die Buchstaben A, B, C, D und E angedeutet sind.

Noch will ich bemerken, dass bei Annahme einer solchen Figur, wo also das Arsenatom inmitten eines Doppeltetraëders ruht, die in den Verbindungen des Arsens stets zur Geltung kommenden drei Hauptaffinitäten nach den Ecken des gleichseitigen Dreiecks, in dem die beiden Tetraëder zusammenstossen, gerichtet sein müssen, da diese gleichartig, nämlich durch 4 Flächen begrenzt sind, während die beiden Nebenaffinitäten, wie sie zur Bildung der fünfwertigen Arsenverbindungen dienen, nach den beiden übrig bleibenden, nur durch 3 Flächen begrenzten Ecken hin functioniren.

Das erhaltene Jodid bewirkte denn auch in alkoholischer Lösung eine, wenn auch äusserst schwache Drehung der Polarisationsebene des Lichtes und musste demnach in einer sogenannten racemischen Modifikation vorliegen; es war infolgedessen von grossem Interesse, eine Spaltung derselben in ihre aktiven Componenten zu versuchen. Da die Vermutung nahe lag, dass in den Arsenverbindungen ein Desinficiens für Bakterien vorliege, wurde zunächst versucht, die andere Art der Spaltung, nämlich die durch Krystallisation, anzuwenden. Leider konnte jedoch dabei kein Resultat erzielt werden, da vielfach angestellte Krystallisationsversuche absolut keine messbaren, geschweige denn auf verschiedene hemiëdrische Flächen aussuchbaren Krystalle ergaben. Die besonders in Betracht kommenden Arsoniumsalze der optisch aktiven Säuren, nämlich des

[1] Dieselbe Vorstellung machte im Jahre 1888 C. Willgerodt für das Stickstoffatom geltend. Journ. f. pr. Chemie 37, 450.


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14

weinsauren und asparaginsauren Phenylparatolyläthylmethylarsoniums konnten leider überhaupt nicht krystallisirt erhalten werden. Zur Darstellung des

Phenylparatolyläthylmethylarsoniumtartrats,

$$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.CH_3.As—OOC—CH(OH)$$

$$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.CH_3.As—OOC—\dot{C}H(OH),$$

wurde in der Weise verfahren, dass eine genau abgewogene Menge Phenylparatolyläthylmethylarsoniumjodid mittels frisch gefällten Silberoxyds in das entsprechende Hydroxyd (vergl. Seite 43) übergeführt und dann die wässerige Lösung desselben mit der äquivalenten, ebenfalls genau abgewogenen Menge Weinsäure versetzt wurde; es resultirte hierbei nach dem Eindampfen der Lösung eine fast farblose syrupartige Masse von ausserordentlich bitterem Geschmacke, die nach längerem Trocknen im Exsiccator zu einer festen, glasartigen Masse erstarrte. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure hinterblieb gleichfalls eine syrupartige Substanz, die nach längerer Zeit von einzelnen krystallinischen Punkten durchsetzt war. Dieselbe löste sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis und liess sich durch Aetherzusatz aus letzterer Lösung wieder — jedoch immer nur als Oel — abscheiden.

In ganz analoger Weise gestaltete sich die Darstellung von

Asparaginsaurem Phenylparatolyläthylmethylarsonium.

$$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.CH_3.As—OOC—CH_2$$

$$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.CH_3.As—OOC—\dot{C}HNH_2.$$

Es hinterblieb auch hier ein etwas gelblich gefärbtes,

syrupartiges Produkt von intensiv bitterem Geschmack, welches ebenfalls in Wasser und Alkohol unbegrenzt löslich und daraus mittels Aethers wieder ausfällbar war. Da durch diese Versuche wieder nicht das gewünschte Resultat erreicht werden konnte, wurde schliesslich noch die von Le Bel angewandte Methode behufs Spaltung inaktiver Modificationen benutzt, nämlich durch Aussaat von Pilzen, indem ich hoffte, dass solche eventuell eine aktive Modification rascher assimiliren würden, wie die anderen.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Jodid, da dieses nur in Alkohol löslich war, und dieses Lösungsmittel bekanntlich sehr desinficirend auf Mikroorganismen einwirkt, in der später angegebenen Weise (vergleiche Seite 44) in das in Wasser lösliche Chlorid übergeführt, und diese Lösung dann mit Schimmelpilzen behandelt. Nach einigen Tagen hiervon abfiltrirt, hatte die Lösung in Bezug auf ihre optische Aktivität absolut keine Veränderung erfahren, während die gemachte Pilzaussaat vollkommen getötet war. Infolge dieses ungünstigen Resultates wurden vorläufig diesbezügliche Versuche weiter nicht angestellt und solche erst später nach der Darstellung einer anderen Arsoniumverbindung, nämlich des Phenylparatolyläthylbenzylarsoniumchlorids (vergleiche Seite 49) von neuem wieder aufgenommen, an welcher Stelle dieselben auch ausführlicher beschrieben werden sollen.

Phenylparatolyläthylmethylarsoniumhydroxyd.

$$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As\begin{matrix}CH_3.\\OH.\end{matrix}$$

Wie schon erwähnt, zersetzt sich das Phenylparatolyläthylmethylarsoniumjodid mit Silbernitrat, indem Jodsilber quantitativ abgeschieden wird. Es wird daher hierbei das Atom J durch die einwertige Atomgruppe $-NO_3$ ersetzt, mithin hier ein Arsoniumnitrat gebildet.

Eine gleiche Jod-Abscheidung bewirkte feuchtes Silberoxyd:

$$2\,C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As\begin{matrix}CH_3\cdot\\J\end{matrix} + Ag_2O + H_2O =$$

$$2\,C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As\begin{matrix}CH_3\cdot\\OH\end{matrix} + 2\,AgJ.$$

Das Jodid wurde zu diesem Zwecke in heissem Wasser gelöst und so lange mit frisch gefälltem Silberoxyd gekocht, bis eine filtrirte Probe keine Reaktion mehr auf Jod zeigte, d. h. das Jod durch die Hydroxylgruppe ersetzt war. Nach dem Abfiltriren und Eindunsten der Lösung hinterblieb das Hydroxyd als syrupdicke Flüssigkeit von intensiv bitterem Geschmacke und stark alkalischer Reaktion. Beim Stehen an der Luft zog es begierig Kohlensäure an und ging dadurch in das entsprechende Carbonat über, welches jedoch ebenfalls nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Phenylparatolyläthylmethylarsoniumchlorid.

$$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As\begin{matrix}CH_3\cdot\\Cl.\end{matrix}$$

Diese Verbindung entstand durch Neutralisation obigen Hydroxydes mit verdünnter Salzsäure. Dasselbe konnte ebenfalls nicht in einer für die Analyse geeigneten Form erhalten werden; es verblieb immer eine farblose, dickflüssige Masse, die in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis löslich, dagegen in Aether unlöslich war. Es gelang jedoch leicht die Darstellung von:

Phenylparatolyläthylmethylarsoniumplatinchlorid.

$$\left(C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As\begin{matrix}CH_3\cdot\\Cl\end{matrix}\right)_2 PtCl_4.$$

Dasselbe bildete sich als voluminöser, bald krystallinisch werdender, gelblichroter Niederschlag, wenn man eine Lösung des Chlorides mit Platinchloridlösung versetzte.

Durch Lösen in kochendem Wasser wurde es beim Erkalten krystallinisch erhalten, und schied es sich aus sehr verdünnten Lösungen (1 : 1000) in prachtvollen gelbroten Nadeln mit Pyramidenendigung von ½ -1 cm Länge aus. Diese Krystalle erwiesen sich, unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nikols untersucht, als anisotrope Körper und zeigten nach drei Ausdehnungen hin eine grosse Auslöschungsschiefe, gehörten demnach dem triklinen System an. In Alkohol, selbst in der Hitze war das Doppelsalz nicht löslich. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 214°, bei welcher Temperatur es gleichzeitig unter Zersetzung zu sieden begann. Eine Platinbestimmung, welche am leichtesten auf die im Folgenden angegebene Weise ausgeführt wurde, lieferte untenstehendes Resultat.

Die in einem Rose'schen Tiegel abgewogene Substanz wurde zuerst sehr gelinde, dann allmählich bis zum schwachen Rotglühen erhitzt; die noch vorhandenen Reste abgeschiedener Kohlen wurden hierauf durch längeres Ueberleiten von Sauerstoff völlig verbrannt und das reducirte Platin endlich durch darauffolgendes heftiges Glühen auf dem Gebläse im Wasserstoffstrome von den letzten Spuren Arsen befreit.

0,0944 g Substanz ergaben auf diese Weise 0,0187 g Pt, entsprechend 19,81(9) % Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$\left(C_6H_5 . C_7H_7 . C_2H_5 . As\begin{matrix}CH_3 \cdot \\ Cl\end{matrix}\right)_2 PtCl_4$	
Pt = 19,80 %.	19,81 %.

Phenylparatolyldiäthylarsoniumjodid.

$$C_6H_5 . C_7H_7 . C_2H_5 . As\begin{matrix}C_2H_5 . \\ J\end{matrix}$$

Analog der Methylverbindung versuchte ich die Aethylverbindung darzustellen, indem ich Phenylparatolyläthylarsin mit Jodäthyl in molekularen Mengen zusammenbrachte; eine Reaktion trat jedoch bei gewöhnlicher Tempe-

ratur, selbst nach längerem Stehen nicht ein. Erst beim Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade am Rückflusskühler begann die Einwirkung, und es erstarrte dabei dasselbe nach kurzer Zeit zu einer etwas gefärbten, aus feinen Nädelchen bestehenden Masse von intensiv bitterem Geschmack. Dieselbe wurde in heissem Alkohol gelöst und nach Zusatz von soviel Aether, dass eben eine schwache Trübung entstand, zur langsamen Krystallisation bei Seite gestellt. Man erhielt auf diese Weise jedoch auch keine grossen Krystalle, sondern ein Haufwerk kleiner Nädelchen, welche dem monoklinen System angehörten. Grössere, lange spiessförmige Nadeln entstanden bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung. Auch hier zeigte sich ein verschiedener Schmelzpunkt; während nämlich die aus Alkohol-Aether krystallisirte Verbindung schon bei 139 ° schmolz, erfolgte ein Schmelzen der aus Wasser erhaltenen erst bei 148 °.

Dieses Jodid mittels feuchten Silberoxyds in das Hydroxyd, bzw. durch Chlorwasserstoffsäure in das Chlorid übergeführt, lieferte ebenfalls mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz. Die Jod-Bestimmung erfolgte in der bei der Methylverbindung angegebenen Weise.

0,2099 g Substanz ergaben 0,1157 g Ag J = 0,0625(2) g J, entsprechend 29,78(6) % J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}$	
J = 29,68 %.	29,78 %.

Phenylparatolyläthylpropylarsoniumjodid.

$$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_3\\J\end{matrix}$$

Das Normalpropyljodid lagerte sich verhältnismässig schwer an das Phenylparatolyläthylarsin an, indem hierzu ein 12stündiges Erhitzen des im molekularen Verhältnis

gebrachten Gemenges am Rückflusskühler im Wasserbade erforderlich war; es entstand ein dickes, rotes, durch Reiben mittelst eines Glasstabes krystallinisch erstarrendes Oel, das sich leicht in Alkohol löste; aus dieser Lösung fiel dann auf Zusatz von Aether sofort das Jodid in palmwedelartig angeordneten, prachtvollen weissen Nädelchen aus. Dieselben gehörten dem monoklinen System an und färbten sich am Tageslichte nach kurzer Zeit gelblich. Aus Wasser, worin die Verbindung sich in der Hitze leicht löste, konnte sie nicht krystallisirt erhalten werden. Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Substanz war kein einheitlicher; bei 125° begann dieselbe zu sintern und erst bei 133° zu schmelzen, bei 138° entstand eine vollkommen klare Flüssigkeit, die bei 180° unter Zersetzung siedete.

Eine Jodbestimmung (vergl. Seite 46) lieferte folgendes Resultat:

0,2725 g Substanz ergaben 0,1460 g AgJ = 0,0789(0) g J, entsprechend 28,95(4) % J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As\langle^{C_3H_7.}_{J}$	
J = 28,73 %.	28,95 %.

Phenylparatolyläthylisopropylarsoniumjodid.

$$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As\langle^{.CH\langle^{CH_3}_{CH_3}.}_{J}$$

Dieses isomere Jodid wurde in ganz gleicher Weise, wie das vorige gewonnen; es entstand ein ganz ähnliches dickölige Reactionsproduct, welches sich leicht durch Krystallisation reinigen liess.

Phenylparatolyläthylbenzylarsoniumchlorid.

$$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As\langle^{.CH_2-C_6H_5}_{Cl.}$$

Um die Benzylarsoniumverbindung zu erhalten, wurden

molekulare Mengen von Phenylparatolyläthylarsin und Benzylchlorid in einem mit Steigerohr versehenen Kölbchen circa 12 Stunden im Wasserbade erhitzt; hierbei schied sich allmählich eine etwas gelblich gefärbte, in der Kälte gelatinös erstarrende Masse ab. Dieselbe war in Alkohol und Wasser in jedem Verhältnis löslich, löste sich dagegen in Aether nicht. Es gelang trotz vieler angestellten Versuche nicht, die Verbindung krystallisirt zu erhalten; betreffs ihrer Reinigung wurde deshalb in der Weise verfahren, dass das erhaltene Reactionsproduct in einer äusserst geringen Menge Alkohol gelöst und dann diese Lösung mit wasserfreiem Aether versetzt wurde, wodurch eine weisse, fadenziehende Masse entstand. Diese löste sich in Folge noch vorhandener geringer Menge von Arsin, bezw. von Benzylchlorid in Wasser zu einer etwas milchigen Flüssigkeit auf, weshalb letztere mit Aether ausgeschüttelt wurde. Auf diese Weise verblieb endlich eine vollkommen klare Lösung, die, auf dem Wasserbad eingedampft, eine fast farblose zähflüssige Masse von intensiv bitterem Geschmack lieferte.

Eine Chlorbestimmung der längere Zeit im Exsiccator getrockneten Substanz, wobei dieselbe beinahe glasartig erstarrte, ergab folgende Zahlen:

0,2012 g Substanz ergaben 0,0707 g AgCl = 0,0175 g Cl, entsprechend 8,71 % Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As\begin{matrix}C_7H_7.\\Cl\end{matrix}$	
Cl = 8,46 %.	8,71 %.

Aus der wässerigen Lösung des Phenylparatolyläthylbenzylarsoniumchlorids fiel auf Zusatz von Platinchlorid das

Phenylparatolyläthylbenzylarsoniumplatinchlorid

$$\left(C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As\begin{matrix}.CH_2-C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right)_2 PtCl_4$$

als krystallinischer, rötlichgelber Niederschlag aus. Das

Doppelsalz war in heissem Wasser, leichter in heissem Alkohol löslich. Aus sehr viel kochendem Wasser (1:2000) krystallisirte es in schönen gelbroten Nadeln, die dem monoklinen oder triklinen System angehörten und bei 200,5° unter Zersetzung schmolzen.

Zur Bestimmung des Platins verfuhr ich in der auf Seite 45 angegebenen Weise.

0,1175 g Substanz ergaben 0,0203 g Pt, entsprechend 17,28(6) % Pt.

Berechnet für: Gefunden:

$$\left(C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5.As\begin{matrix}C_7H_7\cdot\\Cl\end{matrix}\right)_2 PtCl_4$$

Pt = 17,14(4) %. 17,28(6) %.

Da diesmal grössere Mengen eines Chlorids, welches ein mit fünf verschiedenen Radikalen verbundenes Arsen-Atom enthielt, vorlagen, so wurden die früher beim Phenylparatolyläthylmethylarsoniumchlorid abgebrochenen Versuche betreffs Überführung dieses Salzes in eine optisch aktive Form durch Pilzaussaat von neuem aufgenommen. Eine circa 5 % wässrige Lösung, zunächst im Polarisationsapparat untersucht, ergab eine etwas stärkere Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, wie die frühere Methylverbindung, nämlich von beinahe einem Grade. Um diese optische Aktivität zu erhöhen, wurden nun unter Benutzung von verschiedenen Pilzvegetationen mehrere Versuche, wobei sowohl die Concentration der angewandten Lösungen, als auch die Zeit der Einwirkung der Pilze verschieden waren, angestellt. Bei einem ersten Versuche liess ich z. B. auf eine 1 %ige Chloridlösung zur Klasse der Schimmelpilze gehörige Mucor-Arten, selbst unter den ungünstigsten Umständen sehr entwicklungsfähige Mikroorganismen, 4 Tage lang bei einer Temperatur von 25—30° C. einwirken; nach dieser Zeit war äusserlich absolut keine Veränderung wahrzunehmen. Diese Lösung nun abfiltrirt, wies jedoch auch leider keine Verstärkung der optischen Aktivität auf,

während die verwandten Pilzkolonien, auf gewöhnliche Nährgelatine gebracht, nicht mehr entwicklungsfähig, d. h. durch die Arsenlösung vollkommen getötet waren. Bei einem anderen Versuche wurde eine 6 %ige Chloridlösung benutzt und solche diesmal mit verschiedenen Schimmel- und Wasserpilzen, namentlich Mucor-, Aspergillus- und Saprolegnia-Arten, 8 Tage lang bei derselben Temperatur behandelt. Es wurde jedoch auch diesmal kein Resultat erzielt; die angewandten Bakterien erwiesen sich sowohl auf neutralen, wie auch auf sauren Nährböden als entwicklungsunfähig, waren demnach gleichfalls vollständig getötet worden.

Schliesslich wurde noch ein Versuch unter Anwendung einer Nährlösung angestellt, welche auf 100 g Wasser:

0,4 g Citronensäure,
0,1 g Kaliumphosphat,
0,1 g Ammoniumtartrat und
0,05 g Chlornatrium

enthielt. Als in diese Lösung geringe Mengen vom Schimmelpilzen (Mucor, Penicillium glaucum) gebracht wurden, machte sich nach circa 24 Stunden ein kräftiges Wachstum letzterer bemerkbar, was im übrigen noch in der Weise nachgewiesen wurde, dass schwach saure Nährgelatine damit geimpft nach kurzer Zeit bereits eine starke Wucherung zeigte. Es wurden hierauf 10 C. C. dieser die Pilzvegationen enthaltenden Nährlösung mit 10 C. C. 6 %iger Chloridlösung versetzt und dieses Gemisch längere Zeit stehen gelassen. Hierbei trat schon nach kurzer Zeit ein Zusammenschrumpfen und eine Missfärbung der Vegetationen ein, ein Beweis dafür, dass auch hier kein weiteres Wachstum, bezw. ein Absterben der Pilze stattgefunden hatte. Letzteres wurde ausserdem noch dadurch sicher festgestellt, dass die nach 4 Tagen isolirten Pilzcolonien in Nährgelatine nicht mehr das geringste Wachstum zeigten.

Hierdurch dürfte wohl zur Genüge bewiesen sein, dass Lösungen von Arsoniumsalzen in gleicher Weise, wie z. B.

Sublimatlösung, sehr zerstörend auf Bakterien einwirken, also auf diese Weise eine Spaltung dieser stereochemisch verschiedenen Körper nicht zu erreichen ist.

Phenylparatolyläthylbenzylarsoniumjodid.

$$C_6H_5 . C_7H_7 . C_2H_5 . As \begin{cases} . CH_2 - C_6H_5 \\ J. \end{cases}$$

Dieses Jodid wurde leicht durch Zusatz einer concentrirten Jodkaliumlösung zu einer wässerigen Lösung von Phenylparatolyläthylbenzylarsoniumchlorid erhalten; es entstand eine milchige, mehr rahmartig weisse Ausscheidung der betreffenden Verbindung, die sich nach kurzer Zeit in einen festen krystallinischen, etwas gelblich gefärbten Körper verwandelte. Aus der Lösung selbst schieden sich nach längerem Stehen schöne Aggregate weisser Nädelchen aus. Nachdem durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser das in Lösung befindliche Chlorkalium, bezw. im Überschuss noch vorhandenes Jodkalium entfernt war, wurde die krystallinische Masse in Alkohol gelöst und durch Zusatz von wenig Aether zum Auskrystallisiren gebracht. Es wurden auf diese Weise ausser Nädelchen vorzugsweise von Prismen und stumpfen Pyramiden begrenzte Krystallkörnchen erhalten, die, im polarisirten Licht untersucht, eine für das rhombische System charakteristische Auslöschung ergaben. Aus heissem Wasser krystallisirte die Verbindung in ähnlichen aber kleineren Formen. Die Substanz hatte keinen scharfen Schmelzpunkt: sie begann bei 144° zu sintern und schmolz vollständig bei 150°; bei 186° zersetzte sie sich unter Gasentwicklung.

Eine Jodbestimmung (vergleiche Seite 46) lieferte folgende Zahlen:

0,1938 g Substanz ergaben 0,0930 g Ag J = 0,0503 g J, entsprechend 25,95 % J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.C_7H_7.C_2H_5As\begin{matrix}C_7H_7\\J\end{matrix}$	
$J = 25{,}92(8)\,\%$.	$25{,}95(4)\,\%$.

Phenylparatolylmethylarsin.

$C_6H_5.C_7H_7.CH_3.As.$

Wie beim Phenylparatolyläthylarsin angegeben, wurde auch hier zu in einem Kolben befindlichen, mit wasserfreiem Aether verdünnten Zinkmethyl unter Einleiten von getrockneter Kohlensäure eine entsprechende Menge gleichfalls mit Aether verdünntes Phenylparatolylarsenchlorür mittelst eines Scheidetrichters nach und nach hinzugetropft. Es fand unter Wärmeentwicklung eine etwas stärkere Reaction statt, weshalb der Kolben gut gekühlt wurde. Nach beendigter Einwirkung wurde der Aether auf dem Dampfbade abdestillirt, der Rückstand nach dem Erkalten erst mit gewöhnlichem Aether, dann mit Wasser behufs Zersetzung des noch im Überschuss vorhandenen Zinkmethyls versetzt und schliesslich Natronlauge bis zur vollständigen Klärung der Flüssigkeit hinzugefügt. Nachdem die dadurch ausgeschiedene freie Base in der bei der Aethylverbindung angegebenen Weise isolirt war, erfolgte eine einmalige Destillation derselben im Kohlensäurestrom und bei 50 mm Druck, wobei sie bei 235—254° siedend[1] rein erhalten wurde.

Die Elementaranalyse (vergl. Seite 24) lieferte folgendes Resultat:

0,1806g Substanz ergaben 0,4326g CO_2 = 0,1180g C, entsprechend 65,34 % C.

0,1806g Substanz ergaben 0,1002g H_2O = 0,0111g H, entsprechend 6,15 % H.

[1] Dieser höher als der des Phenylparatolyläthylarsins gelegene Siedepunkt lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass zur Darstellung dieses Arsins ein allerdings reines, aber höher siedendes Phenylparatolylarsenchlorür, Siedepunkt 240—305° bei 50 mm Hg-Druck (vergl. Seite 26) verwandt worden war.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.C_7H_7.CH_3.As$	
C = 65,12 %	65,34 %
H = 5,81 %	6,15 %
As = 29,07 %	—
Sa. 100,00 %.	

Das Phenylparatolylmethylarsin ist eine farblose, ölartige, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die einen bedeutend schärferen Geruch, als das entsprechende Aethylarsin besitzt. Im Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Alkylhaloiden vermag es ebenfalls schön krystallisirende Arsoniumverbindungen zu bilden.

Es gelang mir auch hier Aethyljodid, Methyljodid, Propyljodid und Benzylchlorid, bzw. Benzyljodid anzulagern. Die Anlagerung der ersteren Verbindung, welche leicht durch Erhitzen molekularer Mengen Arsins und Jodäthyls, leichter noch bei Anwendung eines Überschusses des Jodides, im Wasserbade bewirkt wird, führte zu der bereits früher erhaltenen Verbindung, dem Phenylparatolyläthylmethylarsoniumjodid, was im übrigen aus der zur Genüge bewiesenen Fünfwertigkeit des Arsens zufolge zu erwarten war, desgleichen nach den von Michaelis und Link[1] angestellten Untersuchungen, wobei diese die analogen Verbindungen

$(C_6H_5.)_2CH_3.AsC_2H_5.J$ und $(C_6H_5.)_2C_2H_5.AsCH_3.J$

als vollkommen identische Körper erhielten.

Phenylparatolyldimethylarsoniumjodid.

$$C_6H_5.C_7H_7.CH_3.As\begin{matrix}CH_3.\\J.\end{matrix}$$

Die Darstellung dieses Jodides gelang in gleicher Weise, wie die der früheren Methylverbindung (vergleiche Seite 37). Nach zwölfstündiger Einwirkung molekularer Mengen Phenylparatolylmethylarsins und Methyljodids bei

[1] Ann. Chem. 207, 194.

gewöhnlicher Temperatur entstand ein etwas gelb gefärbtes, glasiges, durch Reiben mittelst eines Glasstabes sofort krystallinisch werdendes Reaktionsprodukt von intensiv bitterem Geschmacke. Dasselbe, einer langsamen Krystallisation aus Alkohol-Aether unterworfen, lieferte zu Büscheln vereinigte Krystallaggregate, die zum Teil aus schön ausgebildeten, bis 1 cm langen Säulen, welche oben durch Pyramiden- und Domenflächen zugespitzt, bzw. zugeschärft waren, bestanden. In heissem Wasser war die Verbindung leicht, in kaltem ziemlich löslich und schied sich aus letzterer Lösung beim langsamen Verdunsten in prachtvollen, ebenfalls säulenartig ausgebildeten Krystallen. Der Schmelzpunkt war auch hier kein einheitlicher; die wiederholt aus Alkohol-Aether umkrystallisirte Substanz sinterte bei 167° und schmolz bei 175°, zu einer vollkommen durchsichtigen Flüssigkeit jedoch erst bei 182°, während die aus wässeriger Lösung erhaltenen Krystalle einen schärferen Schmelzpunkt aufwiesen, nämlich bei 177—180° sinterten und bei 183° schmolzen.

Eine Jod-Bestimmung bestätigte die Reinheit der vorliegenden Substanz.

0,1778 g Substanz ergaben 0,1051 g Ag J = 0,0568(9) g J, entsprechend 31,95(6) % J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.C_7H_7.CH_3.As\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$	
J = 31,75 (0) %.	31,95(6) %.

Phenylparatolylmethylpropylarsoniumjodid.

$$C_6H_5.C_7H_7.CH_3.As\begin{matrix}.CH_2—CH_2—CH_3\\J\end{matrix}$$

Dasselbe enstand in analoger Weise, wie die entsprechende Äthylverbindung; es löste sich ebenfalls in Alkohol leicht und konnte aus dieser Lösung durch

Zusatz von Aether in schönen, aus blendend weissen Nadeln bestehenden Krystallaggregaten abgeschieden werden. In heissem Wasser war die Verbindung gleichfalls leicht löslich und krystallisirte daraus beim Erkalten in ähnlichen, aber durchsichtigen Nädelchen. Der Schmelzpunkt der aus beiden Lösungen erhaltenen Krystalle lag bei circa 146°, indem bereits von 135° ab ein Erweichen und erst bei 149—150° ein vollkommenes Schmelzen erfolgte. Eine Jod-Bestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,2206 g Substanz ergaben 0,1211 g AgJ = 0,0654(4) g J, entsprechend 29,65(6) % J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5 . C_7H_7 . CH_3 . As\langle^{C_3H_7}_{J}$.	
J = 29,67(2) %.	29,65(6) %.

Phenylparatolylmethylbenzylarsoniumchlorid.

$$C_6H_5 . C_7H_7 . CH_3 . As\langle^{CH_2 - C_6H_5}_{Cl}$$

Dieses Chlorid wurde ebenfalls erst nach längerem Erhitzen (ca. 12 Stunden) molekularer Mengen von Phenylparatolylmethylarsin und Benzylchlorid im Wasserbad erhalten. Das Reaktionsprodukt sodann in der bei der entsprechenden Aethylverbindung angegebenen Weise gereinigt, löste sich ebenfalls in jedem Verhältnis in Wasser und Alkohol, aus welch' letzterer Lösung es sich durch Aetherzusatz wieder, jedoch stets nur als Oel, ausscheiden liess. Auch andere Krystallisationsversuche führten zu keinem anderen Resultate. Nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung verblieb schliesslich eine farblose, bei gewöhnlicher Temperatur glasartig harte Masse von intensiv bitterem Geschmacke.

Aus der wässerigen Lösung des Chlorids fiel auf Zusatz von Platinchlorid sofort das entsprechende Platin-

doppelsalz als gelbroter Niederschlag aus. Eben so leicht entstand das

Phenylparatolylmethylbenzylarsoniumjodid,

$$C_6H_5 . C_7H_7 . CH_3 . As \begin{matrix} \nearrow . CH_2—C_6H_5 \\ J, \end{matrix}$$

welches sich auf Zusatz einer concentrirten Jodkalium-Lösung bildete; es wurde auch hierbei anfangs ein Oel erhalten, das sich jedoch sofort in einen festen krystallinischen Körper umwandelte. Die Reinigung gelang leicht durch Krystallisation aus Alkohol-Aether, wobei die Verbindung in schönen zu Büscheln gruppirten farblosen, äusserst bitter schmeckenden Nädelchen erhalten wurde. In heissem Wasser war das Jodid ebenfalls löslich und krystallisirte daraus beim Erkalten in gleichen, aber bedeutend kleineren Krystallen. Einen scharfen Schmelzpunkt wies auch diesmal die Substanz nicht auf; es trat bei ca. 166° ein Erweichen derselben ein, worauf bei 172—174° das Schmelzen erfolgte.

Das Resultat der Jodbestimmung war folgendes:

0,2298 g Substanz ergaben 0,1132 g AgJ = 0,0612 g J, entsprechend 26,63 % J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5 . C_7H_7 . CH_3 . As \begin{matrix} \nearrow C_7H_7 . \\ J \end{matrix}$	
J = 26,68 %.	26,63 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock auf gütige Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Möge es mir auch an dieser Stelle erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Michaelis, meinen verbindlichsten Dank für die mir in so liebenswürdiger Weise erteilte Hülfe auszusprechen.

Rostock i. M., im Juni 1894.

Hermann Predari.